

## Введение в многоэлементный атомно-абсорбционный анализ

*\*Д.А. Кацков*

*Технологический Университет Тшване, ЮАР, Претория, 0001*

*\*Адрес для переписки: Кацков Дмитрий Алексеевич, E-mail: dkatskov@gmail.com*

Поступила в редакцию 14 августа 2018 г., после исправлений – 31 октября 2018 г.

Интерес аналитиков к электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЕТ ААС) с источником непрерывного спектра (С) обусловлен перспективой использования для количественных измерений обзорного спектра поглощения, отражающего общий состав пробы. В сочетании с принципиальными достоинствами традиционного атомно-абсорбционного (АА) метода анализа (меньшей в сравнении с эмиссионным спектром вероятностью наложения спектральных линий и высокой чувствительностью), концепция одновременного ЕТ ААС определения элементов может оказать революционное воздействие на технологию анализа, а именно, радикально сократить время измерений, расширить круг анализируемых веществ, упростить пробоподготовку, а также обеспечить прямое определение состава микрообъектов. Реализация этого потенциала, однако, помимо усовершенствования инструментальной базы, требует решения ряда специфических проблем, нехарактерных для традиционной технологии последовательного одноэлементного определения. Одинаковые для всех элементов условия анализа исключают возможность селективной оптимизации степени разбавления, способа химической модификации или термической обработки анализируемого вещества. Для реальных, например, природных, проб анализ осложнен значительным, до нескольких порядков, разбросом содержаний элементов, разной чувствительностью аналитических линий и вариациями кинетики испарения и степени атомизации, зависящими от многих параметров, включая термодинамические свойства элемента и пробы, свойства поверхности подложки, температуру газовой фазы и скорость массопереноса. Очевидно, что для разработки приборов и методологии многоэлементного определения необходимо более полное понимание специфики процессов формирования абсорбционного сигнала при измерениях с СС источником, основанное на обобщении информации об известных теоретических и экспериментальных подходах в АА исследованиях, сопряженных проблемах и приемах их решения. Соответственно этой задаче, в данной работе автор прослеживает этапы освоения атомно-абсорбционной спектроскопии с СС источником, обращая особое внимание на перспективные с точки зрения одновременного многоэлементного определения направления исследований и технические усовершенствования. Приведенные примеры теоретических моделей или экспериментальных результатов предназначены, в основном, для иллюстрации многоплановости проблемы и ни в коей мере не претендуют на завершенность решений. Предлагаемый материал может быть полезен для исследователей и конструкторов, специализирующихся в области инструментального анализа.

**Ключевые слова:** многоэлементный атомно-абсорбционный анализ, источник непрерывного спектра, одновременное определение элементов, электротермическая атомизация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 4, pp. 350-442

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.001

## An introduction to multi-element atomic-absorption analysis

*\*D.Katskov*

*Tshwane University of Technology, Pretoria, 0001, South Africa*

*\*Corresponding author: Dmitri Katskov, E-mail: dkatskov@gmail.com*

Submitted 14 August 2018, received in revised form 31 October 2018

The interest of analysts in continuum source (CS) electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS) is due to the potential opportunity of observing and using, for quantitative measurements, an overview absorption spectrum representing the total composition of the sample. The simultaneous multi-element determination concept, combined with the fundamental advantages of the traditional ET AAS, such as the low spectral-line overlap and high sensitivity can have a revolutionary impact on the determination technology regarding the determination time, range of substances accessible for the analysis, simplification of the sampling procedure or direct micro-sampling. The implementing of respective analytical methodology, however, apart for improvement of the instrumentation, is associated with some specific problems. Equal

for the elements to be determined experimental conditions exclude the selective optimization of the dilution rate, chemical modification or thermal pre-treatment. For the realistic, e.g. environmental, samples the determination task is aggravated by broad, up to several orders of magnitude, dispersion of elements contents, different sensitivity of the analytical lines and variety of vaporization and atomization rates controlled by the thermodynamic characteristics of the element and matrix, properties of the substrate, temperature of the gas and mechanism of mass transfer in the atomizer. Evidently, the development of the instrumentation and respective analytical methodology should be based on clear perception regarding the processes leading to the formation of analytical signals in CS ET AAS. For that, generalization of the information on the relevant theoretical and experimental researches, associated problems and unorthodox solutions is needed. Respective to the task, in this work author traces back the development of CS ET AAS, paying special attention to the promising from the point of view of simultaneous analysis research clusters. The examples of the theoretical models or experimental results presented are aimed to show complexity of the problem and by no means pretend to be final or optimal solutions. The material of the issue is considered to be useful for the researchers and engineers specialized in instrumental analytical chemistry.

**Keywords:** multi-element atomic-absorption analysis, continuum source, simultaneous determination of elements, electrothermal atomization.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие

Часть 1. Формирование аналитического сигнала в CS ET AA спектрометрии

1. Атомное поглощение

2. Средства измерений

2.1. Спектрометры, источники излучения и фотоприемники

2.2. Атомизаторы

3. Поглощающий слой атомов

3.1. Массоперенос

3.2. Химические реакции

3.3. Модель процесса атомизации

4. Спектры матриц

4.1. Оксиды

4.2. Галоидные соединения

4.3. Соединения серы

5. Алгоритмы расчетов

5.1. Зависимость абсорбции от концентрации атомного пара

5.2. Нормализация сигналов

Часть 2. Одновременное определение элементов

6. Экспериментальная установка и процедура анализа

7. Диапазон измерений

8. Обработка сигналов

8.1. Коррекция неатомного поглощения

8.2. Линеаризация градуировочных графиков

8.3. Учет скорости массопереноса

9. Выбор линий и спектральные помехи

9.1. Структура аналитических линий

9.2. Суперпозиция посторонних линий

9.3. Атомная эмиссия

10. Технология атомизации

10.1. Растворы нитратов

10.2. Растворы галоидных солей

10.3. Альтернативные атомизаторы и примеры одновременного многоэлементного анализа

11. Заключение

Аббревиатуры и обозначения

Литература

References

Приложение 1. Применение программы МАТЛАБ для моделирования процессов атомизации

Приложение 2. Спектры поглощения паров галоидных соединений щелочноземельных металлов

Приложение 3. Спектры поглощения паров соединений серы

Приложение 4. Спектры поглощения паров элементов

## Предисловие

Интенсивное развитие атомно-абсорбционной спектроскопии (Atomic Absorption Spectrometry, **AAS**) в 60-80-х годах прошлого века происходило в рамках концепции Уолша [1], основанной на применении источников излучения с линейчатым спектром (**Line Source, LS**) и регистрации атомного поглощения паров пробы на резонансной линии определяемого элемента с помощью монохроматора и фотодетектора. Интерес аналитиков к **AAS** был обусловлен принципиальным достоинством метода – простотой спектров поглощения в сравнении с эмиссионными спектрами анализируемых веществ, возбуждаемыми в пламенах или электрических разрядах. Соответственно, для разделения линий поглощения разных элементов в **AAS** оказалось возможным использовать недорогие спектральные приборы относительно низкого разрешения с полушириной аппаратного контура  $0.2 \div 2$  нм ([2], стр.115). Техника электротермической (**ET**) атомизации Львова и Массмана [3, 4] с импульсным испарением сухого остатка раствора пробы в просвечиваемой полости миниатюрной графитовой трубчатой печи, **GTA** (Graphite Tube Atomizer), позволила радикально увеличить чувствительность определения элементов, а автоматическая коррекция спектральных помех и интегрирование по времени импульсных сигналов атомной абсорбции – повысить точность анализа и расширить номенклатуру анализируемых веществ.

Разнообразие практических задач, связанных с атомизацией проб различного химического состава потребовало изучения природы фундаментальных процессов, сопровождающих формирование поглощающего слоя нейтральных атомов, включая испарение и диссоциацию конденсированных или газообразных соединений при нормальном давлении, транспорт паров и взаимодействие атомов с графитом или иной подложкой при температурах 1800–2800 К. Практическим для аналитики итогом означенного периода является донныне существующая **LS ET AAS** методология последовательного определения элементов в графитовых атомизаторах, включающая разбавление, химическую модификацию анализируемых веществ, термообработку и испарение пробы в соответствии с оптимальной для заданного элемента программой. Низкие пределы обнаружения, относительная свобода результатов определения элементов от спектральных помех или разного рода влияний, связанных с природой анализируемого вещества, а также простота градуировки обеспечили внедрение метода в практику анализа водных растворов, органических жидкостей, суспензий и даже твердых веществ.

Главным недостатком последовательного «одноэлементного» **LS ET AAS** анализа была и остается низкая производительность при определении нескольких элементов, связанная с необходимостью смены ламп и перестройки монохроматора. Соответственно, предпринимались попытки усовершенствования инструментальной базы метода за счет применения комбинированных многоэлементных источников резонансного излучения, полихроматоров и фотодетекторов, позволяющих осуществлять одновременную регистрацию атомного по-

глощения до 4-6 элементов. Наиболее успешно такие «многоэлементные» оптические схемы были реализованы в серийных приборах Hitachi Z-9000 и Perkin Elmer SIMAA-6000 в 1993 и 1995 гг., соответственно. Это направление, однако, дальнейшего развития не получило, по-видимому, из-за сложности технических решений, связанных с сопряжением пучков света от нескольких **LS** источников и применением полихроматоров. Кроме того, различия в чувствительности линий поглощения разных элементов и узкий диапазон прямого измерения атомной абсорбции, обычно не превышающий двух порядков, ограничивали возможности применения многоэлементных **LS ET AAS** приборов при одновременном определении высоких и низких концентраций разных металлов. Необходимость последовательного разбавления проб и образцов сравнения или поиска менее чувствительных линий сводила на нет преимущества одновременной регистрации.

Отмеченные недостатки, а также интенсивное развитие атомно-эмиссионной спектроскопии (Atomic Emission Spectrometry, **AES**) с индуктивно связанной плазмой (Inductively Coupled Plasma, **ICP**) привели в конце 80-х к снижению интереса аналитиков к атомно-абсорбционной спектроскопии и, соответственно, к постепенному свертыванию сопутствующих фундаментальных и прикладных физико-химических исследований в области **ET AAS**. По мнению Хифти, высказанном еще в 1989 году в статье [5], **AAS**, чтобы выдержать конкуренцию с другими аналитическими методами, требовалось обновление концепции измерений.

Обращаясь к истории атомной спектроскопии, следует отметить, что альтернативная концепция получения многоэлементных спектров поглощения с помощью источников сплошного спектра (Continuum Source, **CS**) была известна со времен Кирхгофа и Бунзена [6, 7], но не востребована в аналитике. На практике потребность науки и промышленности в элементном анализе, возникшая в 20-х годах прошлого века, удовлетворялась с помощью техники фотографирования эмиссионных спектров, практически непригодной для количественных атомно-абсорбционных (**AA**) измерений. Позже, появление фотоэлектрических детекторов излучения и усовершенствование технологии изготовления разрядных ламп с полым катодом инициировало развитие **AA** спектроскопии в «одноэлементном» варианте Уолша.

Современное состояние оптического приборостроения и вычислительной техники позволяет по-новому взглянуть на потенциал **CS ET AAS** вне «одноэлементной» концепции. В частности, имеет смысл обсудить возможности создания многоэлементного **AA** спектрометра с источником сплошного (непрерывного) спектра, который мог бы обеспечить непрерывную регистрацию спектра поглощения паров пробы во время стадии атомизации и, соответственно, моментальное определение большой группы элементов в широком интервале концентраций на основе единообразной методики градуировки данных. История разработки этой идеи, насчитывающая несколько десятилетий, отчасти представлена в книге [8] и обзорах [9-11]. Основные исследования это-

го направления были сосредоточены в группах О'Хавера и Харли (США) и Беккер-Росса (Германия). В России тема АА спектрометрии с источником сплошного спектра разрабатывалась в Институте геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ РАН) в 70-х годах прошлого века. Ряд работ в этом плане недавно был выполнен в лаборатории автора в Технологическом Университете Претории (ЮАР), а также под руководством В.А. Лабусова в Институте автоматизации и электрометрии СО РАН (Новосибирск).

Проведенные исследования подтвердили принципиальные достоинства многоэлементной CS ET AAS спектрометрии: меньшая, в сравнении с эмиссионным спектром, вероятность наложения спектральных линий, высокая производительность и возможность прямого анализа жидкостей и твердых веществ различной химической природы. Преимущества ET AAS в части спектральных помех наглядно демонстрирует сравнение эмиссионного спектра железа в ICP разряде со спектром поглощения этого элемента в графитовой печи, рис. 1, *a* и *b*, соответственно. Здесь диаграмма *a* включает практически все линии, перечисленные в справочной литературе [12], а *b* – только линии, соответствующие переходам с основного и близкого к основному энергетических подуровней.

На данный момент времени наиболее существенным техническим достижением в освоении концепции измерений с CS источником является создание АА спек-

трометра высокого разрешения (**HR**), позволяющего регистрировать структуру спектра стационарного поглощающего слоя атомизатора в диапазоне длин волн 200–475 нм. Возможности определения элементов на уровне или ниже пределов обнаружения LSET AAS демонстрируют коммерческие HR-CS приборы для последовательного ET AAS анализа [8]. Дальнейший прогресс в направлении одновременного многоэлементного ET AAS анализа зависит от решения ряда специфических проблем, связанных со скоростью регистрации спектра, обработкой аналитических сигналов при широком диапазоне определяемых концентраций и техникой атомизации элементов в пробах различной химической природы. Идентификация этих проблем и обсуждение возможностей их решения с учетом теории и опыта «одноэлементной» ET AAS методологии является основной линией данной работы. Соответственно, в первой части книги автор прослеживает этапы освоения метода CS ET AAS с акцентом на теоретических и экспериментальных разработках, которые могут оказаться полезными для многоэлементного проекта. Во второй части технические и методические решения проблемы одновременного определения элементов рассмотрены на примере экспериментальной CS ET AAS установки со спектрометром низкого разрешения. В Приложениях приведены дополнительные материалы, предназначенные для исследователей, непосредственно вовлеченных в работы по многоэлементному проекту.

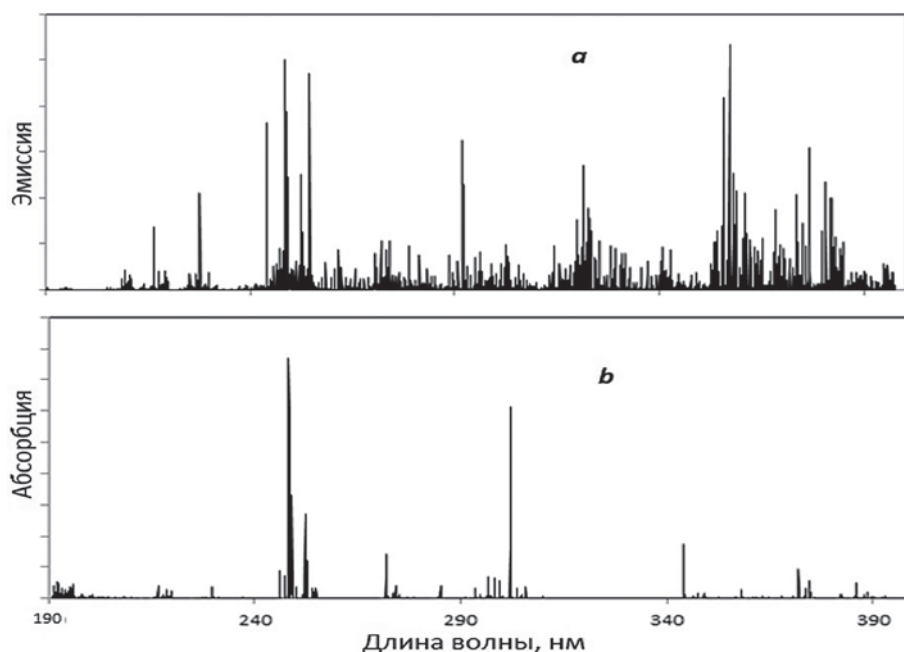


Рис. 1. Спектры железа в ICP эмиссии (*a*) и в GTA абсорбции (*b*).

Fig. 1. ICP emission (*a*) and GTA absorption (*b*) spectra of iron.



## Часть 1. Формирование аналитического сигнала в CS ET AA спектрометрии

### 1. Атомное поглощение

С общими положениями теории и методологии АА анализа можно ознакомиться по книгам Митчела и Земански, Львова, а также Вельца с соавторами [2, 8, 13, 14]. В данном разделе приведены только сведения, имеющие непосредственное отношение к теме одновременного многоэлементного АА определения.

Устройство многоэлементного АА спектрометра включает CS источник излучения, ET атомизатор – графитовую трубчатую печь и спектральный прибор со схемой регистрации. Пробу в виде жидкости, суспензии или, в некоторых случаях, твердого вещества вводят в центр печи и нагревают в атмосфере защитного инертного газа по заданной программе, включающей стадии предварительной термической обработки и атомизации. Термообработка предполагает удаление ряда компонентов из пробы в виде газов и летучих паров, а также модификацию химической формы определяемых элементов. При повышении температуры печи на стадии атомизации происходит испарение пробы. Поток атомов и молекул через сечение печи к открытым концам вызывает поглощение CS излучения. Соответственно, на выходе прибора возникает спектр поглощения, изменяющийся во времени в соответствии с потоком испарения.

Пример 3D спектра поглощения паров пробы, содержащей эквивалентные концентрации 29 металлов, в GTA (см. Часть 2) приведен на рис. 1.1. Спектр включает резонансные линии разных элементов, а также атомные линии, соответствующие энергетическим переходам с близких к основному метастабильных уровней. Ширина линий определяется аппаратной функцией спектрометра. Испарение разных металлов и, соответственно, появление абсорбционных сигналов происходит фракци-

онно. Для некоторых сигналов характерен длительный спад сигнала абсорбции. Наряду с узкими атомными линиями наблюдаются широкополосные спектры молекулярного поглощения и рассеяния.

Для каждого элемента поток испарения

$$J(t) = 2 \cdot N_{\Sigma}(t) \cdot v(t) / L^f, \quad (1.1)$$

определяется общим содержанием  $N_{\Sigma}(t)$  газообразных частиц в полости трубчатой печи длиной  $L^f$  в момент времени  $t$ , включая свободные атомы  $N_{M(g)}$  и молекулы элемента, например, газообразные оксиды  $N_{MO(g)}$  или димеры  $N_{M_2(g)}$ , и скоростью переноса паров  $v(t)$ . Соотношение между содержанием свободных атомов  $N_{M(g)}(t)$  и других газообразных или конденсированных фракций зависит от термодинамических свойств элемента и его соединений, а также температуры газа в полости GTA и других факторов, рассматриваемых далее в третьей главе. Скорость транспорта определяется экспериментальными условиями, задающими температуру и темп нагрева печи, а также направления и расход защитного газа.

Содержание определяемого элемента в пробе  $N_0$  соответствует полному количеству пара, прошедшему через объем печи

$$N_0 = \int_0^{\infty} J(t) dt \propto \int_0^{\infty} N_{\Sigma}(t) v(t) dt. \quad (1.2)$$

При испарении пробы сигнал поглощения паров  $\tilde{A}_v(\lambda, t)$  ( $v$  – vapour) на длине волны  $\lambda_0$  в общем случае включает атомную абсорбцию  $A(\lambda, t)$  и спектральный фон молекулярного поглощения и рассеяния света на частицах конденсата (background,  $Bg(\lambda, t)$ ),

$$\tilde{A}_v(\lambda, t) = A(\lambda, t) + Bg(\lambda, t) = \lg [I_0(\lambda) / I(\lambda, t)], \quad (1.3)$$

где  $I_0(\lambda)$  и  $I(\lambda, t)$  – поток излучения до и после прохождения поглощающего слоя паров пробы.

При АА измерениях контур линии поглощения на выходе спектрального прибора  $A^F(\lambda, t)$  соответствует интегральной свертке контуров исходной линии  $A(\lambda, t)$  и аппаратной функции  $F(\lambda)$ , с полушириной  $\delta\lambda_A$  и  $\delta\lambda_F$ , соответственно,

$$A^F(\lambda, t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda') A[(\lambda - \lambda'), t] d\lambda', \quad (1.4)$$

где  $\int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda) d\lambda = 1$ . При высоком разрешении прибора ( $\delta\lambda_F \leq \delta\lambda_A$ ) контур  $A^F(\lambda, t)$  мало отличается от  $A(\lambda, t)$  и, соответственно, измеряемая в центре линии поглощения  $I_0$  величина  $A^F(\lambda_0, t)$  достигает максимума  $A(\lambda, t)$ . Тогда, при полной атомизации ( $N_{\Sigma}(t) \rightarrow N_{M(g)}(t)$ ) и устранении фона, а также при допущении  $v(t) = \text{const}$ , из (1.2) следует:

$$N_0 \propto (1/\tau) \cdot \int_0^{\infty} [A(\lambda_0, t)] dt, \quad (1.5)$$

где  $\tau$  – среднее время пребывания паров в зоне поглощения.

Концепции АА измерений с LS и CS источниками сопоставлены на рис.1.2. При LS ET AAS измерениях (рис.1.2, а) на чувствительность и рабочий диапазон измерений влияет самопоглощение линии в источнике излучения, относительный сдвиг линий испускания и поглощения, зависящий от природы защитного газа (см., например, [15, 16]), а также уширение линии по-

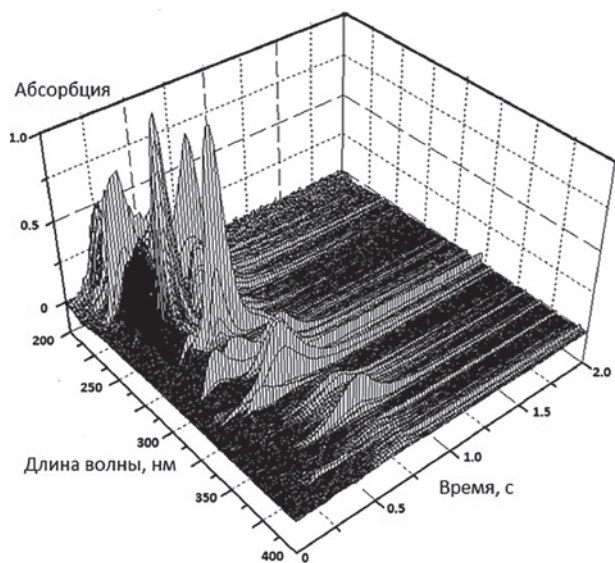


Рис. 1.1. Эволюция спектра поглощения паров пробы, содержащей 0.2 мкг каждого из 29 металлов, в GTA.

Fig. 1.1. Transient vapor absorption spectrum of the sample containing 0.2 µg of each of 29 metals, in a GTA.

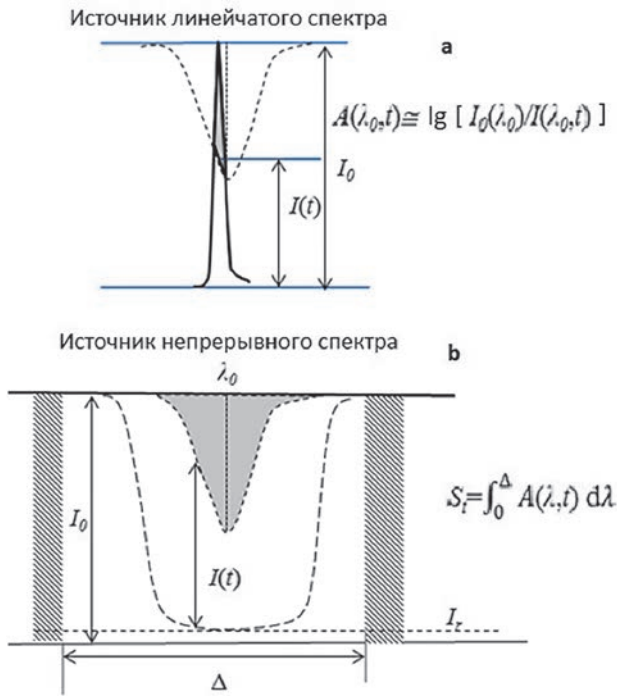


Рис. 1.2. Схемы атомно-абсорбционных измерений с LS (a) и CS (b) источниками излучения.

Fig. 1.2. The patterns of LS (a) and CS (b) atomic absorption measurements.

глощения за счет атмосферного давления и температуры атомизатора [8, 14]. Под влиянием этих факторов для большинства резонансных линий в LS спектрах ламп с полым катодом диапазон пропорциональной зависимости атомной абсорбции от содержания атомов в поглощающем слое ограничен сверху величинами  $A(\lambda_0, t) = 0.3 \div 0.4$ . При меньших значениях интегральная по времени абсорбция (1.5) не зависит от кинетики испарения определяемого элемента. Превышение диапазона зависимости  $A(\lambda_0, t) \propto N(t)$  приводит к непредсказуемым результатам интегрирования (1.5), а при дальнейшем возрастании концентрации пара – к полному поглощению излучения на линии источника LS.

При уменьшении разрешения ( $\delta\lambda_A < \delta\lambda_F$ ) контур линии поглощения на выходе спектрометра определяется аппаратной функцией

$$A^F(\lambda, t) \cong F(\lambda) \cdot S(t), \quad (1.6)$$

где интегральная по контуру линии абсорбция

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\lambda, t) d\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} A^F(\lambda, t) d\lambda \quad (1.7)$$

инвариантна по отношению к уширению линии за счет разрешения спектрального прибора или условий атомизации (рис. 1.2, b). Тогда, при  $S(t) \propto N_{M(g)}(t)$ , и  $v = \text{const}$ . можно найти содержание элемента в пробе, измеряя поглощение в центре

$$N_0 \propto \int_0^{\infty} [A^F(\lambda_0, t)] dt = F(\lambda_0) \cdot \int_0^{\infty} [S(t)] dt \quad (1.8)$$

или в пределах площади инструментального контура

$$N_0 \propto \int_0^{\Delta} \int_0^{\infty} [A^F(\lambda, t)] d\lambda dt, \quad (1.9)$$

где  $\Delta = (3 \div 4)\delta\lambda_F$ . Задавая определенную форму аппаратной функции  $F(\lambda)$ , например, треугольную, можно

приблизительно оценить отношение истинной величины поглощения в центре линии к измеряемой величине на выходе спектрального прибора

$$A^F(\lambda_0, t) \cong A(\lambda_0, t) \cdot \delta\lambda_A / \delta\lambda_F. \quad (1.10)$$

В условиях АА измерений при малых поглощениях для большинства элементов с массой между 14 и 200 г/моль ширина контура  $\delta\lambda_A$  в области длин волн 190-350 нм варьируется в пределах от 0.8 до 2 пм [8]. Эти значения меньше полуширины полосы пропускания спектрометров, используемых в практике АА анализа, от ContrAA-600 с CS источником ( $\delta\lambda_F = 2.7\text{--}6.7$  пм в интервале длин волн 200-500 нм) до коммерческих LS AAS приборов ( $\delta\lambda_F \geq 200$  пм). Таким образом, в зависимости от разрешения спектрометра, абсорбция, измеряемая в центре инструментального контура, может варьироваться в рамках значений от  $A^F(\lambda_0) = (0.12 \div 0.7) A(\lambda_0)$  до  $A^F(\lambda_0) < 0.005 A(\lambda_0)$ . Следуя сложившейся терминологии, далее в тексте АА приборы условно высокого и низкого разрешения с полушириной аппаратного контура  $\delta\lambda_F < 10$  пм и более 100 пм, соответственно, обозначены аббревиатурами **HR** (High Resolution) и **LR** (Low Resolution).

Задача одновременного определения предполагает регистрацию сигналов абсорбции паров разных элементов, отличающихся на порядки измеряемых величин. В отличие от LS ET AAS (рис. 1.2, a) спектрометрия с источником сплошного спектра, в принципе, предоставляет такую возможность. В этом случае при больших концентрациях определяемого элемента и полном поглощении излучения в центре линии дальнейшее увеличение атомной абсорбции происходит за счет крыльев (рис. 1.2, b). При этом, однако, зависимость функции  $S(t)$  и, соответственно,  $A^F(\lambda_0, t)$  от содержания атомов  $N(t)$  в поглощающем слое становится нелинейной, а измеряемая величина интегральной абсорбции (1.8) или (1.9) оказывается зависимой от кинетики абсорбционного сигнала. Это обстоятельство создает проблему градуировки результатов измерений при различиях в кинетике испарения определяемых элементов для проб разной массы и образцов сравнения.

Одной из причин нелинейности функции  $S = f[N_{M(g)}]$  при больших концентрациях атомного пара является резонансное излучение, сопровождающее поглощение света в атомизаторе [17]. Интенсивность резонансной эмиссии  $I_r(\lambda, t)$ , исходящей из трубчатой печи, пропорциональна величине поглощенного излучения и ограничена телесным углом  $\gamma/4\pi$ , заданным апертурой пучка света в атомизаторе или оптической схемой прибора:

$$I_r(\lambda, t) = \gamma \cdot [I_0(\lambda) - I(\lambda, t)] / 4\pi. \quad (1.11)$$

Например, для печи длиной 28 и внутренним диаметром 5 мм отношение  $\gamma/4\pi$  составляет 0.008 %. Тогда при полном поглощении в центре линии  $I(\lambda, t) = 0$ , измеряемая величина

$$A(\lambda, t) = \lg \{I_0(\lambda) / [I(\lambda, t) + I_r(\lambda, t)]\} \quad (1.12)$$

эквивалентна предельному значению абсорбции  $A_{\lim}(\lambda_0, t) \cong 2.1$ . Соответственно модели, треугольный контур линии поглощения при больших концентрациях атом-

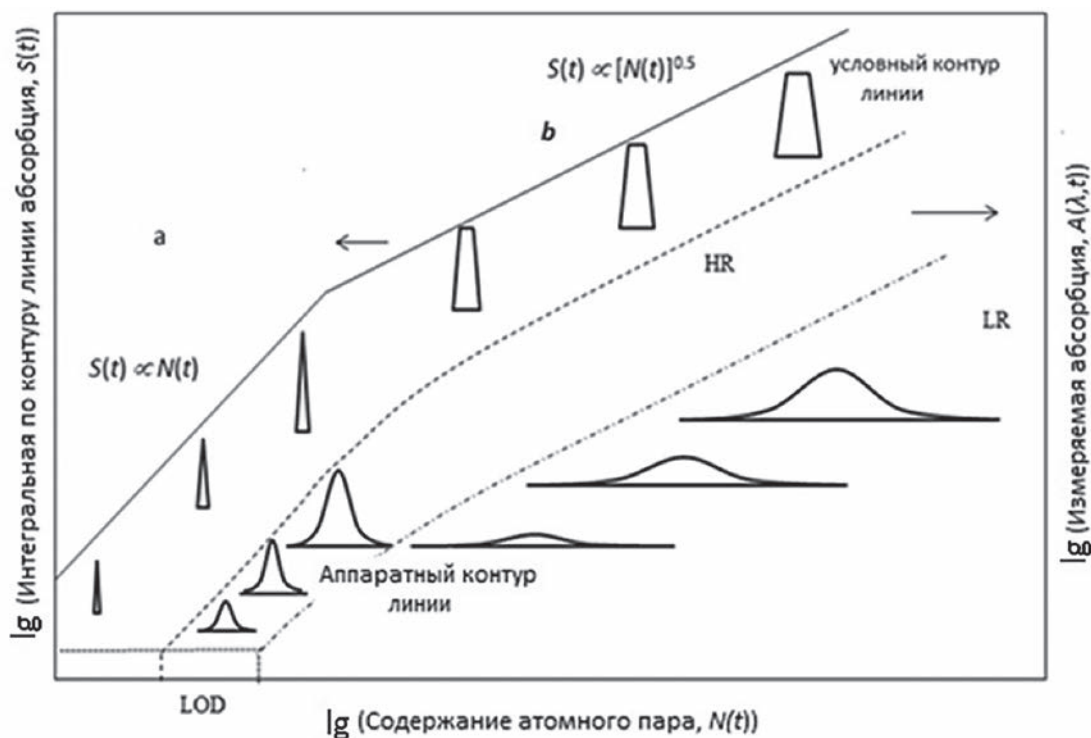


Рис. 1.3. Модель зависимости исходного и аппаратных контуров линии абсорбции от содержания атомного пара в поглощающем объеме при малых (а) и больших (б) содержаниях для HR и LR приборов.

Fig. 1.3. Simulation of the initial and instrumentally broadened absorption line in the HR and LR spectrometers for the small (a) and large (b) atomic vapor contents in the absorption volume.

ного пара преобразуется в трапецидальный с высотой, ограниченной величиной  $A_{lim}(\lambda_0, t)$  (рис. 1.3).

С учетом приведенной оценки отношения  $A^F(\lambda_0)/A(\lambda_0)$  для HR спектрометра диапазон линейности функции  $A^F(\lambda_0) = f(\lambda_0)$  ограничен сверху величиной  $A^F(\lambda_0) = (0.25 \div 1.5)$ , зависящей от ширины исходной линии и области спектра. Таким образом, если предел обнаружения (limit of detection, LOD) задан величиной, например,  $A^F(\lambda_0) \approx 0.0044$  (1 % поглощения), то для HR прибора диапазон линейности калибровочного графика составляет  $1.7 \div 2.5$  порядка, в то время как для LR спектрометра линейный участок практически отсутствует. Для обоих HR и LR типов спектрометров значительное увеличение концентрации паров за пределы диапазона линейности приводит к известной зависимости  $S(t) \propto \sqrt{N_{M(g)}(t)}$  (см. [8]). Согласно теории [17], точка перегиба линейных графиков  $\lg S(t) = \lg N_{M(g)}(t) + x$  и  $\lg S(t) = 0.5 \cdot \lg N_{M(g)}(t) + y$  на рис. 1.3 для малых и больших концентраций атомов определяется характеристиками спектральной линии и геометрией поглощающего слоя.

Сложившаяся аналитическая практика предлагает ряд технических и методических приемов решения проблем одноэлементного LS или последовательного HR-CS ET AAS анализа: полноту атомизации стараются обеспечить путем оптимизации температурной программы  $T(t)$ , добавления к пробе химических реагентов или модификации материала печи; коррекцию фона осуществляют методом зеемановского расщепления линий поглощения или эмиссии источника в магнитном поле; условие

пропорциональности  $A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t)$  соблюдают, ограничивая величину  $A(\lambda, t)$  за счет разбавления пробы в соответствии с содержанием каждого из последовательно определяемых элементов, а зависимость интеграла (1.2) от скорости массопереноса в какой-то степени уменьшают за счет усовершенствования конструкции атомизатора или просто игнорируют, допуская постоянство среднего времени пребывания атомов в зоне поглощения печи ( $\tau$ ). Недостаточно полное выполнение условий

$$N_{\Sigma}(t) \rightarrow N_{M(g)}(t), \quad (1.13)$$

$$v(t) \propto 1/\tau = const., \quad (1.14)$$

$$A(\lambda, t) = \bar{A}_v(\lambda, t) - Bg(\lambda, t), \quad (1.15)$$

и

$$A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t) \quad (1.16)$$

при последовательном одноэлементном определении отчасти компенсируют применением градуировочных растворов, близких по составу с пробой и обеспечивающих сходную с пробой кинетику атомизации определяемого элемента.

При одновременном определении разных по термодинамическим свойствам и содержанию элементов использование множества адекватных пробе градуировочных растворов противоречит самой концепции многоэлементного анализа. Соответственно, техника и методология CS ETAAS измерений и расчетов нуждаются в усовершенствовании.



## 2. Средства измерений

Реализация потенциала CS ET AAS анализа связана, прежде всего, с развитием техники оптических измерений. В этом плане имеет смысл рассмотреть эволюцию средств измерений в АА спектрометрии с учетом возможности дальнейшего использования отдельных (в том числе забытых или отвергнутых) идей и технических решений.

### 2.1. Спектрометры, источники излучения и фотоприемники

По мере распространения метода Уолша, в 60-х годах прошлого века стали предприниматься попытки заменить в АА оборудовании источники спектров индивидуальных элементов на единый источник непрерывного спектра. Водородную лампу, ксеноновую дугу или W-лампу накаливания использовали для последовательного определения элементов и изучения процессов в пламени, например, в работах [18-23]. Было показано, что для LR спектрометров, предназначенных для АА анализа, такая замена приводит к потере чувствительности определения элементов по атомным линиям на 1.5-2.5 порядка, в то время как спектральный фон ( $Bg(\lambda, t)$  в (1.15)) практически не зависит от типа источника. Этот фактор был использован в методе коррекции неатомного поглощения путем последовательных измерений с LS и CS источниками, предложенном Кортиганом и Пикетом [22, 23]. Оптическая схема, содержащая оба источника и устройство автоматической коррекции неатомного поглощения [14, 24], вызывающего ослабление сигнала вплоть до 1-1.7 единиц абсорбции, надолго стала основой «одноэлементных» АА приборов [25, 26].

Впервые попытка многоэлементного АА определения с CS источником (ксеноновая дуга 450 Вт) была предпринята в работах Фува с соавторами [27, 28]. Спектры поглощения Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Mg, Cu и Cr в пламени регистрировали по двухлучевой оптической схеме с помощью сканирующего монохроматора с полосой пропускания 50 пм и фотоэлектронного умножителя (Photomultiplier Tube, PMT), а коррекцию неатомного поглощения при расчете абсорбции осуществляли с помощью аналоговой записи спектра источника на магнитную ленту [28].

Вывод о том, что при использовании CS источника абсорбция, измеряемая в центре линии, обратно пропорциональна ширине полосы пропускания прибора [21, 29], определил развитие HR АА спектрометрии; усилия исследователей сосредоточились на снижении пределов обнаружения за счет разрешения спектрального прибора. Например, сузить аппаратный контур до 1.3 пм при одноэлементном изменении атомной абсорбции в пламени удалось с помощью интерферометра Фабри-Перо в сочетании с монохроматором среднего разрешения [30-32]. Однако, для реализации достигнутого эффекта высокой чувствительности в снижении пределов обнаружения требовался мощный и стабильный источник излучения непрерывного спектра в области 190-400 нм. Такие маломощные источники, как водородная, дейтериевая или ксеноновая дуга небольшой мощности (30-

70 Вт), не обладали яркостью, достаточной для работы с приборами высокого разрешения, а наиболее мощные (300-450 Вт) ксеноновые лампы высокого давления характеризовались значительным уровнем низкочастотного шума, в основном связанного с блужданием разряда вдоль поверхности катода [33, 34].

Проблема фликкер-шума мощных CS источников длительное время оставалась центральной для HR-CS ААS проекта. Для детектирования полезного сигнала на фоне фликкер-шума и устранения фона пламени было предложено модулировать поток излучения и одновременно сканировать линию поглощения определяемого элемента с помощью вибрирующего интерференционного фильтра, выделяя переменную составляющую, соответствующую абсорбции [30]. Оптическая схема, включающая монохроматор и интерферометр Фабри-Перо с пьезоэлектрическим приводом колеблющейся пластины использовалась в работах [31-32] для последовательного определения ряда металлов. Метод дальнейшего развития не получил, по-видимому, из-за сложности выведения системы на требуемую линию и юстировки прибора.

Более востребованным оказался способ борьбы с фликкер-шумом источника, предложенный Снеллеманом [35], и реализованный О'Хавером и Харнли в конструкции первого многоэлементного АА спектрометра [36-38] с ксеноновой лампой и эшелле полихроматором высокого разрешения и призмным разделителем порядков (рис. 2.1).

Прибор был снабжен простым устройством, содержащим осциллирующую кварцевую пластину, расположенную около входной щели монохроматора, и синхронным детектором, регистрирующим интенсивность излучения источника в центре и вне линии поглощения. Для выделения отдельных линий в двухкоординатной эшеллограмме применяли маски с фиксированными ще-

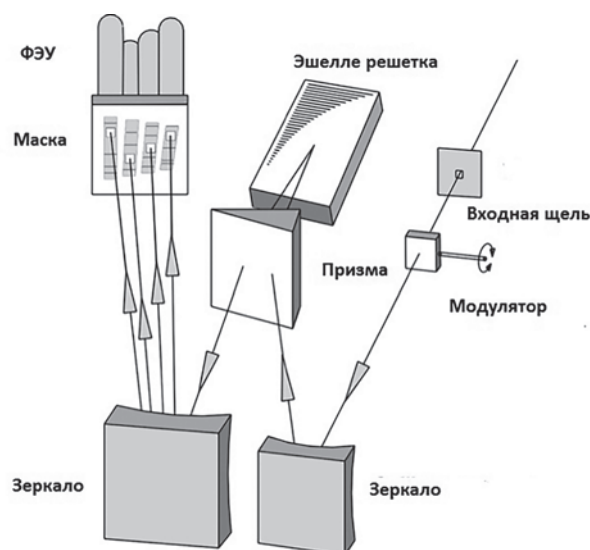


Рис. 2.1. Оптическая схема первого HR-CS атомно-абсорбционного спектрометра О'Хавера и Харнли для одновременного многоэлементного определения.

Fig. 2.1. Optical design of the first atomic absorption spectrometer by O'Haver and Harnly for simultaneous HR-CS multi-element determination.



лями, оснащенными миниатюрными фотоумножителями. В каждом из 20 таких каналов модулированный аналоговый сигнал детектировали и преобразовывали в цифровой; для расширения диапазона измеряемых концентраций в расчетах абсорбции использовали величины интенсивности излучения для разных точек контура линии поглощения, соответствующие определенным фазам модуляции [39]. На базе этого прибора был проведен ряд исследований по оптимизации спектральных параметров, системы модуляции и алгоритмов расчетов [38-42]. Перечень объектов анализа с пламенными и ЕТ атомизаторами, приведенный в обзоре [38], по состоянию на 1986 г. включал около 30 наименований различных органических и минеральных веществ. Главным недостатком прибора его авторы считали относительно высокие пределы обнаружения для элементов с резонансными линиями ниже 280 нм, из-за недостаточной яркости CS источника в этой области длин волн и ограниченной высоты спектральной щели, характерной для эшелле приборов. (Наличие химических помех, также отмеченное в [38], не затрагивает принципиальных достоинств прибора, но характеризует недостаточную эффективность применяемого атомизатора – Д. Кацков (ДК)).

Отдавая должное пионерским работам О'Хавера и Харнли, следует отметить, что в 1977-79 гг. группой авторов из института ГЕОХИ (Москва) были опубликованы работы [43-45], в которых описана 12 канальная установка для многоэлементного АА анализа с полихроматором на базе квантометра МФС-4 и устройством для модуляции длин волн. Пределы обнаружения при работе установки с пламенным атомизатором были близки к величинам, измеренным на стандартном АА оборудовании.

Для селективной модуляции длин волн на участке сплошного спектра, содержащего аналитическую линию, кроме механического перемещения, предпринимались попытки использовать в одноэлементных установках диссектор (фотоприемник, одновременно выполняющий функцию блока периодического сканирования спектра) [46, 47]. Практического применения в АА анализе этот метод не нашел в связи с ограничением рабочего спектрального интервала ниже 300 нм.

Революционные перемены в технике CS AAS связаны с появлением фотодиодных линеек (Photodiode Array, **PDA**). Беккер-Росс в обзоре [11] назвал преимущества PDA в сравнении с PMT: выше квантовый выход, особенно в ультрафиолетовой части спектра; большее по сравнению с модуляцией длин волн время экспозиции линии поглощения; принципиальная возможность одновременных измерений на нескольких длинах волн. Сопряжение спектрометра, имеющего полосу пропускания около 10 нм, с PDA, содержащими 1024 или 2048 пикселей (PDA светочувствительных элементов), позволило впервые зарегистрировать эволюцию спектра поглощения пробы  $\bar{A}_{\lambda, t}$  при ЕТ атомизации в 3D координатах в виде зависимости абсорбции от номера пикселя  $p$  и числа опросов  $n$  линейки:  $A(p, n)$  [48, 49]. Однако, быстродействие PDA (частота опроса  $3 \text{ с}^{-1}$ ) было недостаточным для количественных измерений интегральной абсорбции, а рабочий спектральный интервал состав-

лял всего 10-12 нм, что ограничивало возможность одновременного определения по резонансным линиям нескольких элементов.

Поскольку применение PDA позволяло нормировать интенсивность излучения в центре линии поглощения  $\lambda_0$  (пиксель  $p_0$ ) к величине, одновременно измеренной на некотором расстоянии от центра (пиксели  $p_0 \pm \Delta$ ), значение проблемы фликкер-шума источника излучения существенно снижалось. Соответственно, Моултон, Харнли и О'Хавер в работах [50, 51] заменили систему регистрации раннее описанного [37-41] прибора (рис. 2.1) PDA линейкой и попытались увеличить яркость ксеноновой дуговой лампы за счет импульсного питания. Их исследования показали, что для 300 Вт лампы, нормально работающей при токе 20 А, увеличение тока до 300 А в коротком 0.5 мс импульсе приводит к 18-кратному увеличению средней интенсивности излучения по сравнению с нормальным режимом и, соответственно, к существенному снижению пределов обнаружения. При этом, однако, наблюдается быстрое падение интенсивности излучения источника, что делает применение импульсного питания для стандартных ламп нецелесообразным.

С помощью того же модифицированного прибора Харнли с коллегами провели подробные исследования CS ЕТ AAS метода, включая пределы обнаружения [52-54] и интервалы определяемых концентраций [55, 56]. В частности, было показано, что нижняя граница рабочего диапазона измеряемых сигналов определяется флуктуациями тока PDA, существенно превышающим по амплитуде дробовой шум [52, 53]. Для всех исследованных элементов градуировочные графики в логарифмических координатах представляли собой прямые с наклоном 1 и 0.5 для малых и больших концентраций, соответственно, как показано на рис. 1.2. По мнению авторов, точка пересечения прямых зависела от длины волны линии поглощения и наличия рассеянного света в приборе (Резонансную эмиссию в атомизаторе в качестве причины изменения наклона калибровочного графика не рассматривали – ДК). По мнению авторов [55-56] рабочий интервал градуировочных графиков, в принципе, может быть расширен до шести порядков измеряемых концентраций, причем ограничения определяются наличием спектральных помех и эффективностью очистки печи от определяемого элемента между опытами. Высказанное предложение относительно аппроксимации градуировочных графиков гиперболическими функциями обсуждается далее в главе 5.

В обзоре характеристик фотоприемников, опубликованном в 1997 г., Харнли и Филдс, показали, что регистрация спектра с помощью **CCD** (Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью или **ПЗС**) линеек или матриц предпочтительнее по причине низкого в сравнении с PDA выходного шума и высокого быстродействия [57]. Принципиально новые возможности CS-HR АА спектроскопии с 2D CCD матрицей при регистрации спектра поглощения в пламенах были реализованы Беккер-Россом с коллегами [58, 59]. В построенном ими эшелле спектрометре с призмным разделителем порядков использова-

лась CCD матрица 1024x1024 пикселей в спектральном интервале от 200 до 465 нм. В качестве источника непрерывного спектра применяли дейтериевую лампу (Негаeus 200F). Хотя ее интенсивность была существенно меньше, чем у ксеноновой дуги, спектр лампы лучше коррелировал с чувствительностью прибора, позволяя при разных длинах волн добиться более равномерного распределения токов CCD. Достоинства прибора включали регистрацию обзорного спектра поглощения пламени, возможность одновременного использования разных линий элемента для расширения диапазона определяемых концентраций, а также определение фосфора, серы и галогенов с помощью структурированных молекулярных спектров [60-66]. Поскольку в измерениях было задействовано более 67 000 каналов, время однократного опроса матрицы составляло 2 с. Соответственно, прибор не мог быть использован для регистрации импульсных сигналов абсорбции при электротермической атомизации.

Высокую чувствительность и возможность одновременного многоэлементного анализа с ЕТ атомизацией Харнли совместил в АА приборе на базе коммерческого эшелле спектрометра с сегментированной двухкоординатной CCD матрицей для ICP-AES [67-69]. Матрица была собрана из отдельных CCD линеек таким образом, чтобы соответствовать расположению 114 выбранных линий в фокальной плоскости прибора. Поскольку детектор был разработан для эмиссионного анализа, некоторые резонансные линии в матрицу не вошли. Для других элементов, в том числе Ва (553.6 нм) и As (193.7 нм) на краях рабочего спектрального интервала, аналитические характеристики оказались сопоставимы с LS ET AAS. Критикуя эту конструкцию, авторы [8, 11] отметили, что сегментированная CCD матрица использует всего 5 % спектра, а этого недостаточно для вариации аналитических линий, коррекции структурированного молекулярного поглощения [70-72] или реализации методов определения неметаллов по молекулярным полосам поглощения [73].

Попытки улучшения аналитических характеристик HR приборов за счет регистрации пространственного распределения паров пробы в полости трубчатой графитовой печи были предприняты в работах Гильмутдинова и Харнли [69, 74-76]. Метод предполагал для каждой из выделенных для анализа длин волн, дополнительно одновременное измерение абсорбции вдоль вертикальной оси в сечении печи с последующим интегрированием. Практическая реализация этой идеи в многоэлементном приборе потребовала бы существенного увеличения быстродействия регистрирующего устройства [10].

В целом, недостаточное быстродействие опроса полной двухкоординатной CCD матрицы или отмеченные ограничения сегментированного варианта пока не позволяют в полной мере реализовать возможности одновременного многоэлементного анализа с ЕТ атомизацией при высоком разрешении спектрального прибора. Альтернативой эшелле с двухкоординатной матрицей является спектральный прибор, в котором детектирование последовательности спектров осуществляется с помощью

сборки из нескольких CCD линеек, опрашиваемых параллельно [77, 78]. Такие быстродействующие устройства успешно применяются в атомно-эмиссионном анализе, включая сцинтилляционный вариант метода [79].

В качестве частичного решения проблемы быстродействия Беккер-Росс с коллегами предложили кардинальное усовершенствование «одноэлементного» АА метода. Двойной эшелле монохроматор (DEMON) с CCD линейкой и разрешением около 1.6-3.5 пм/пиксель был построен специально для CS ET AAS [80-83]. Прибор выделяет спектральный интервал около 1 нм вблизи аналитической линии и позволяет быстро перестраивать длину волны в пределах 190-600 нм. В рамках выделяемого участка спектра проводится автоматическая коррекция спектральных помех с помощью крыльев атомной линии поглощения или комбинации спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора [70-72, 84]. Другой особенностью прибора является использование ксеноновой дуги высокого давления (~17 атм в холодном состоянии) с коротким (менее 1 мм) разрядным промежутком. Такая конструкция лампы позволяет получать в плазме вблизи катода горячую точку с температурой около 10000 К и, соответственно, долю излучения с длиной волны ниже 200 нм, достаточную для определения таких элементов как селен и мышьяк с пределами обнаружения лучше, чем в LS ET AAS. Блуждания горячей точки вдоль поверхности электрода компенсируются системой подвижных зеркал, управляемых сигналом обратной связи от специального датчика. Благодаря высокой яркости источника и совершенной системе регистрации, пределы обнаружения практически по всем элементам оказываются ниже, чем при LS ET AAS анализе. Теория и достижения в развитии метода по состоянию на 2004 г. отражены в книге [8]. На основе прототипа, созданного группой Беккер-Росса, фирма Analytik Jena выпустила в 2004 г. первый коммерческий АА спектрометр для последовательного определения элементов в пламени ContrAA 300, а в дальнейшем укомплектовала подобные приборы ЕТ атомизатором (ContrAA 600). Аналитические применения и ограничения этого прибора рассмотрены в обзорах [9, 85]. Авторы [85] отмечают, что улучшение аналитических характеристик метода при последовательном определении элементов было достигнуто за счет существенного усложнения конструкции по сравнению с LS АА приборами. При этом сохранились недостатки «одноэлементного» анализа, а именно, невозможность наблюдения обзорного спектра, отражающего общий состав паров пробы, и недостаточно широкий интервал зависимости  $S(t)$  и  $N(t)$ , обеспечивающей инвариантность интегральной абсорбции по отношению к кинетике испарения пробы.

Попытка совместить высокую чувствительность и возможность одновременного определения элементов в одном из четырех последовательно выделяемых участков спектрального интервала от 193 до 390 нм была предпринята в работе [86]. В качестве CS источника использовали ксеноновую дугу с лазерным возбуждением (LDLS 1500) [87]. В целом, экспериментальная установка

[86] не более чем в два раза уступает по пределам обнаружения спектрометру ContrAA 600. Другие аналитические характеристики этой системы пока еще недостаточно изучены.

Возможность регистрации «по точкам» спектров поглощения молекулярных паров в ЕТ атомизаторах с помощью спектрального прибора относительно низкого разрешения и CS источника впервые была показана Львовым на примере испарения соли KJ [14, 24]. Позже Диттрих применил подобный метод для определения неметаллов по спектрам двухатомных молекул с использованием коммерческого АА прибора [88]. Трудоемкость процедуры и неточность аппроксимации при усреднении спектров в температурном интервале, соответствующем импульсу испарения, не позволили перейти к практическому использованию метода.

Развитие технологии твердотельных детекторов излучения (PDA и CCD) вывело молекулярную спектроскопию паров неорганических веществ на новый уровень. Впервые разрешенные во времени спектры абсорбции паров пробы в диапазоне длин волн 210-350 нм при ЕТ атомизации в графитовой печи для АА анализа были зарегистрированы Титтарелли с соавторами [89-91]. Экспериментальная установка включала дейтериевую лампу, графитовую печь и LR спектрометр JASCO с полосой пропускания 0.3 нм, сопряженный с PDA (512 пикселей). Прибор позволял зарегистрировать до 16 спектров с минимальным временем опроса линейки 50 мс. С этой установкой Титтарелли удалось продемонстрировать перспективы развития молекулярной спектроскопии паров пробы, основанной на технике ЕТ ААС. В частности, были исследованы разрешенные во времени атомные и молекулярные спектры, сопровождающие испарение разных сортов нефти, пигментов и полимеров; молекулярная полоса CS с максимумом около 258.8 нм была использована для определения содержания серы в нефтепродуктах [90]; изучены спектры, сопровождающие атомизацию Ge и Si в графитовой печи [91]. Подобные исследования позже проводил Маджиди с помощью спектрального прибора с полосой пропускания 0.14 нм и PDA из 1024 пикселей [92-94]. В качестве источника CS была использована гелиевая плазма, возбуждаемая неодимовым лазером.

Установка, сходная с описанной в работе [89], была построена в лаборатории Кацкова в Технологическом Университете Претории, ЮАР, в целях исследования процессов, сопровождающих ЕТ атомизацию проб различной химической природы. Установка включала малогабаритный спектрометр Ocean Optics с CCD линейкой (1024 пикселей), и графитовым атомизатором HGA-2000 [95-96]. Благодаря низкому разрешению ( $\delta\lambda_F \sim 0.3$  нм), и высокой светосиле спектрометра интенсивность излучения дейтериевой лампы обеспечивала детектирование разрешенных во времени спектров паров пробы в интервале 200-475 нм с частотой 5 спектров/с. Результаты исследований динамики развития спектров паров оксидов, галогидных солей и соединений серы позволили выявить роль материала подложки и модификации поверхности испарения в процессах атомизации [95-105]. В дальнейшем, эта

установка была усовершенствована в части спектрально-го разрешения и быстродействия в целях одновременного многоэлементного анализа [106-110] (глава 6).

Попытки проведения многоэлементного анализа с источником сплошного спектра и спектрометром низкого разрешения, оснащенного линейным PDA детектором, были предприняты в работах [111-112] с использованием техники «когерентного рассеяния вперед» (Coherent forward scattering, CFS) или «магнитооптического вращения» [113]. В этом методе атомизатор в поперечном магнитное поле помещается между скрещенными поляризаторами, что в исходном состоянии соответствует полному затемнению детектора. Поглощение проходящего резонансного излучения парами пробы вызывает вращение плоскости поляризации и, соответственно, засветку PDA, пропорциональную концентрации паров пробы. Величина отношения сигнал/шум на выходе прибора зависит, главным образом, от качества поляризаторов.

## 2.2. Атомизаторы

С момента возникновения ЕТ ААС особое внимание исследователей привлекала разработка устройств, обеспечивающих полную атомизацию определяемых элементов, независимо от природы анализируемого образца, свободу от разного рода помех и низкий предел обнаружения (см., например, обзор Фреха [114] и книгу Джексона [115]). Среди описанных моделей целый ряд оригинальных конструкций не был освоен производителями коммерческого оборудования по причине сложности аналитической процедуры, нецелесообразной при последовательном определении. Некоторые характеристики известных типов атомизаторов рассмотрены далее с точки зрения возможности использования при одновременном многоэлементном анализе.

Первый электротермический атомизатор – «графитовая кювета», разработанный Львовым, включал графитовую трубчатую печь и независимо нагреваемый электрод в камере, обеспечивающей повышенное давление аргона [14] (рис. 2.2). Жидкую пробу объемом 1-2 мкл дозировали на торец угольного электрода, предварительно обработанного слабым раствором полисти-

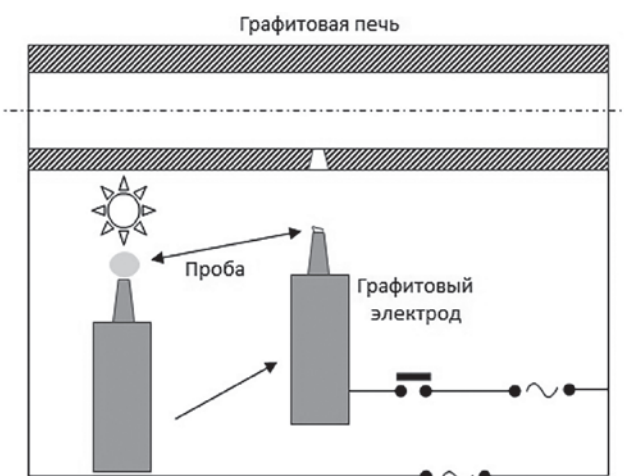


Рис. 2.2. Атомизатор «графитовая кювета» Львова [14].

Fig. 2.2. GTA "graphite cuvette" by L'vov [14].



рола для формирования гидрофобной пленки, и высушивали под ИК лампой. Затем электрод перемещали в камеру и импульсно испаряли сухой остаток в печь, нагретую до постоянной температуры. Предложенный принцип атомизации и его практическая реализация гарантировали максимальное соответствие требованиям (1.13) и (1.14), то есть, высокую степень декомпозиции соединений пробы и постоянство скорости массопереноса паров за время импульса абсорбции. Геометрия печи (длина 40 и внутренний диаметр 1.5-2.5 мм) и замедленный за счет повышенного давления вынос паров из просвечиваемой полости обеспечивали определение элементов вплоть до  $10^{-13}$ – $10^{-14}$  г. Сложность и трудоемкость процедуры дозирования, однако, обесценивала перечисленные достоинства метода при рутинном одноэлементном анализе растворов. Можно предположить возможность использования высокой чувствительности «кюветы» для измерения концентраций нескольких элементов, например, при контактном или искровом переносе анализируемого вещества на электрод.

В аналитической практике «графитовая кювета» уступила место более простым и удобным в эксплуатации устройствам на основе трубчатой печи Массмана с продольным нагревом [4]. В этих атомизаторах пробу вводили через дозировочное отверстие в центр на стенку графитовой трубчатой печи, а затем испаряли путем нагрева самой печи. Упрощение методологии измерений вызвало целый ряд проблем. В частности, оказалось, что низкая температура при испарении легколетучих соединений и пространственная неизотермичность печи приводят к неполной атомизации, а неопределенность скорости массопереноса  $v(t)$  при изменении температуры испарения пробы – к нарушению пропорциональности (1.14); конденсация паров пробы вблизи охлаждаемых контактов вызывает сигналы «памяти», для удаления которых требуется значительное повышение температуры. Соответственно, были предприняты многочисленные попытки модификации трубчатых атомизаторов, направленные на устранение этих недостатков, а также на их адаптацию к анализу проб различной физической природы, в частности, органических жидкостей и твердых веществ.

Различные варианты усовершенствования трубчатых печей связаны с попытками стабилизации скоро-

сти массопереноса, создания протяженной изотермичной зоны поглощения и увеличения степени атомизации за счет температуры газа в полости печи, а также снижения пределов обнаружения за счет повышения плотности атомного пара в импульсе испарения [116–118].

Проблему пространственной изотермичности для продольно нагреваемой печи коммерческих атомизаторов длиной 28 мм и сечением внутренней полости 5 или 6 мм предлагали решать путем профилирования внешней или внутренней поверхности графитовой трубки [108, 119–121]. Некоторые из таких печей нашли применение в современных АА приборах (рис. 2.3)

Различные варианты трубчатых печей, предложенные и исследованные в 80–90 гг. включали, как элемент конструкции, специальный испаритель – платформу для размещения пробы [124] (рис. 2.4, а). При росте температуры печи платформа нагревается за счет лучеиспускания стенок с задержкой; таким образом, пары пробы переносятся к концам печи через зону повышенной, по сравнению с платформой, температуры. Соответствующая технология АА определения элементов включает быстрый нагрев и стабилизацию температуры печи с платформой на заданном уровне (концепция STPF, Stabilized Temperature Platform Furnace [125]). Хотя возможности стабилизации температуры газа в печах с платформой были переоценены [126–128], способ быстрого нагрева с использованием максимальной мощности источника был использован в большинстве коммерческих ЕТ ААС приборов. Решающим фактором для внедрения методики STPF в практику явилась химическая модификация и термообработка пробы на платформе, приводящие к декомпозиции легколетучих соединений определяемых элементов и к сдвигу процессов испарения к высоким температурам печи [129–134].

Эффективность атомизатора печь с платформой зависит от скорости нагрева и отношения площади поверхности к массе испарителя. В теории (глава 3), максимальная задержка выхода паров в зону поглощения происходит при использовании компактного испарителя (например, в форме цилиндра) с высокой теплоемкостью (рис. 2.4, б). Впервые способ АА измерений в печи с балластом был предложен Кацковым и Гринштейном [135]. Было показано, что при нагреве печи с танталовым цилиндрическим балластом после испарения со стенки

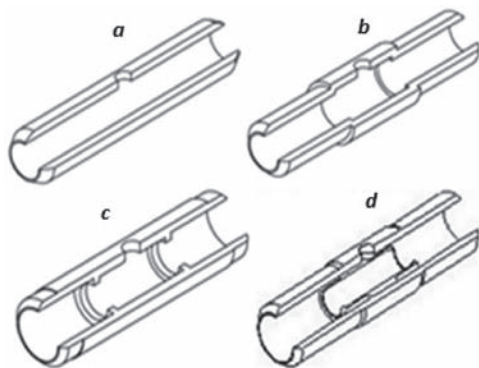


Рис. 2.3. Продольно нагреваемые графитовые печи – атомизаторы Shimadzu (a, b) и Varian (c, d) [122, 123].

Fig. 2.3. Longitudinally heated graphite tube atomizers Shimadzu (a, b) and Varian (c, d) [122, 123].

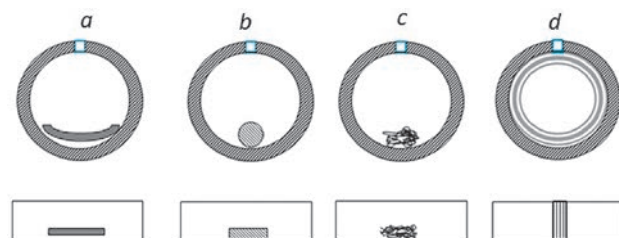


Рис. 2.4. Продольно нагреваемые GTA с платформой (a), балластом в виде цилиндра из тантала или графита (b) и коллектором из вольфрамовой проволоки (c) и углеграфитового волокна (d).

Fig. 2.4. Longitudinally heated GTA furnished with a platform (a), ballast of Ta or graphite shaped as a cylinder (b), and collector of W-wire (c) or carbon fiber (d).



присходит перенос паров пробы на балласт, а затем выход атомов в зону поглощения при более высокой температуре газа. Перенос паров сопровождается модификацией соединений определяемого элемента. В работе [136] балласт-коллектор, представляющий собой тугий жгут из тонкой вольфрамовой проволоки (рис. 2.4, с) применяли при анализе органических жидкостей для предотвращения смачивания и растекания пробы по поверхности печи.

Применение компактного балласта позволило уменьшить по сравнению с печью с платформой диаметр зоны поглощения излучения. Теория массопереноса в печи с балластом была разработана и использована для оптимизации параметров атомизатора в отечественном спектрометре КВАНТ.З [137, 138] фирмы КОРТЕК [139]. Трубчатая печь 16.5 мм длиной с полостью в центральной части и внутренним диаметром вблизи концов 3.5 мм нагревалась со скоростью 10 К/мс; балластом служил графитовый или танталовый стержень длиной 10 и диаметром 1 мм [138]. В сочетании с химической модификацией пробы атомизатор обеспечивал инвариантность результатов определения свинца в органических жидкостях, морской воде и растворах  $\text{HNO}_3$ , несмотря на существенную разницу в кинетике испарения. Этот атомизатор в дальнейшем послужил прототипом печей

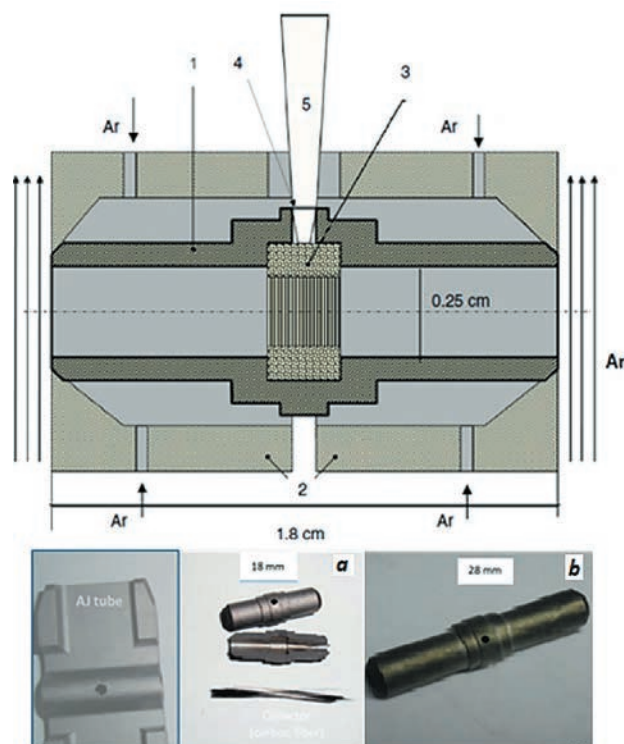


Рис. 2.5. Атомизаторы: а [108] и б [107] в сравнении со стандартной печью Analytik Jena: 1 – графитовая печь с пиропокрытием; 2 – электродконтакты; 3 – коллектор – углеродное волокно; 4 – дозировочное отверстие; 5 – наконечник микропипетки.

Fig. 2.5. The atomizers from Refs. [108] (a) and [107] (b) by comparison with a transverse heated GTA Analytik Jena: 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – electric contacts, 3 – carbon fibre as a collector, 4 – sampling hole, 5 – micropipette tip.

с внутренним диаметром 2.5 мм и длиной 18 или 28 мм с кольцевым балластом-коллектором из углеродного волокна, применявшихся для одновременного многоэлементного анализа [107-109] (рис. 2.4, d и рис. 2.5).

Высокую концентрацию паров на стадии атомизации создавали в коротком (менее 1 с) импульсе испарения пробы за счет увеличения скорости нагрева (10 К/мс) и уменьшения внутреннего диаметра полости [107, 108]. Эффект «памяти» был снижен или устранен путем импульсного многократного (до 5 раз) нагрева печи на стадии очистки и удаления паров из просвечиваемого объема за счет эффекта Вентури, создаваемого газовым потоком, направленным перпендикулярно оси печи. Положение коллектора в печи схематически показано на рис. 2.5. Низкая теплопроводность и высокая адсорбционная способность углеродного волокна обеспечивали сдвиг сигналов атомизации легколетучих элементов в зону установившейся температуры печи.

Альтернативный подход, предложенный Зиме-ром, предполагал создание изотермичной зоны трубчатой печи 18x5 мм за счет бокового нагрева с помощью 4 контактов [140]. Впоследствии эта идея привела к созданию атомизаторов с интегрированными контактами для поперечного нагрева печи (рис. 2.6, а и рис. 2.7, а),

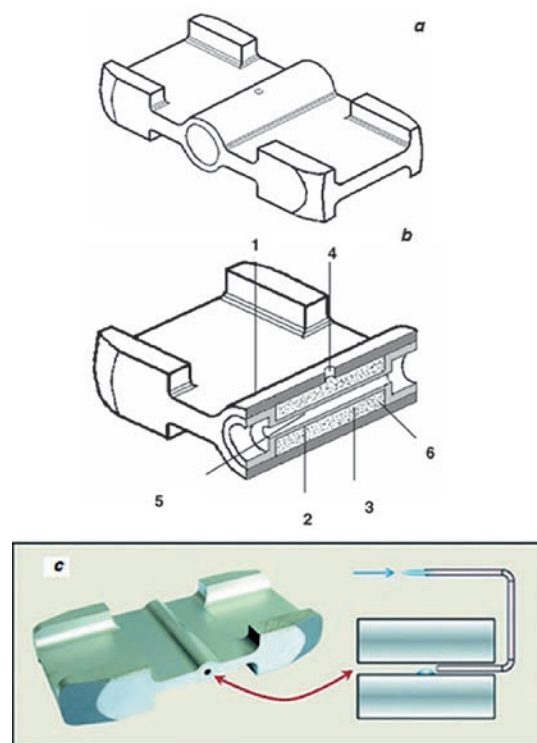


Рис. 2.6. GTA спектрометра ContrAA-600 (Аналитик Йена) (а) и его модификации из работ [143] (б) и [144] (с): 1 – графитовая печь с пиропокрытием, 2 – графитовый фильтр, 3 – коллектор из углеродного волокна, 4 – дозировочное отверстие и 5 – аналитическая зона диаметром 2 мм.

Fig. 2.6. GTA of the ContrAA-600 spectrometer (Analytik Jena) (a) and its modifications from Refs. [143] (b) and [144] (c): 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – graphite filter, 3 – carbon fiber collector, 4 – sampling hole and 5 – absorption volume, 2 mm in diameter.

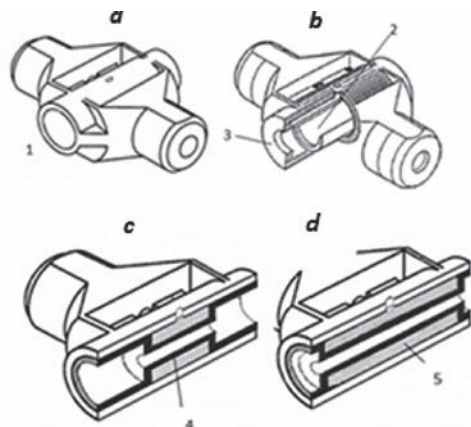


Рис. 2.7. Атомизатор с поперечным нагревом, THGA, Перкин-Эльмер (a, b) и его модификации из работ [145, 146] (c, d): 1 – графитовая печь с пиропокрытием, 2 – интегрированная платформа, 3 – диафрагма, 4 – графитовый фильтр, 5 – коллектор из углеродного волокна.

Fig. 2.7. A transverse heated graphite atomizer, THGA, Perkin Elmer (a and b) and modifications from Refs. [145, 146] (c, d) 1 – pyrocoated graphite furnace, 2 – integrated platform, 3 – diaphragm, 4 – graphite filter, 5 – carbon fiber collector.

используемых в HR-CS ET AAS спектрометрах фирмы Аналитик Йена [141] и спектрометрах Перкин-Эльмер с зеемановской коррекцией спектральных помех [142].

В контексте возможности снижения пределов обнаружения при многоэлементном анализе жидких проб имеет смысл также упомянуть публикации [144, 147-149]. При работе с прототипом ContrAA спектрометра уменьшение внутреннего диаметра печи (рис. 2.6, c) до 2 мм и устранение дозирующего отверстия (дозирование через торец печи) повысило чувствительность определения элементов от 6 до 12 раз по сравнению со стандартной печью диаметром 5.8 мм. Исследования [147-149], выполненные на базе HR-CS спектрометра с диодной линейкой, показали, что замедление выхода паров за счет диафрагмирования концов печи, перекрытия дозирующего отверстия и повышения давления инертного газа позволяет увеличить чувствительность определения Cd, Cr, Mn и Pb от 13 до 22 раз.

Перспективы одновременного многоэлементного анализа твердых веществ становятся особенно привлекательны при ограниченном объеме анализируемого материала или сложной и трудоемкой процедуре пробоподготовки. Возможности прямого определения элементов в природных и технологических материалах в АА анализе в основном пытались реализовать с помощью ET атомизаторов, включающих трубчатую печь с портом для ввода сменных полукрытых контейнеров (лоточка, чашка) с пробой. Пробы вносятся в контейнер по весу; нагрев контейнера производится за счет печи. Схемы этих и некоторых других коммерческих устройств для последовательного ET AAS анализа твердых веществ представлены в книге Курфюрста [150] и в обзорах [151, 152]. Авторы перечисляют проблемы анализа твердых проб: возможность загрязнения при взвешивании и переносе контейнера, разный вес проб в парал-

лельных определениях, затруднения при разбавлении или уменьшении навески, спектральные помехи и низкая эффективность химической модификации для компактных образцов, различия в кинетике атомизации проб и образцов сравнения. Тем не менее, полезность метода оказывается бесспорной, например, при анализе графитового порошка или углеродных нанотрубок, использованных как сорбенты для экстракции золота из геологических образцов [153, 154] или при определении серы в твердых пробах с Pd модификатором в виде суспензии наночастиц [155].

Некоторые из перечисленных проблем могут быть решены на базе существующей техники атомизации при одновременном определении нескольких элементов. Например, показано, что оценка массы пробы возможна с помощью элемента внутреннего стандарта, заранее внесенного в анализируемое вещество [85, 156, 157]. Автоматический дозатор жидкостей может быть использован для анализа твердых проб, приготовленных как суспензии (slurry) [42, 158, 159].

В целях снижения спектральных помех при импульсном испарении проб в работах [160-162] (см. обзор [163]) были использованы методы фильтрации паров пробы через графит. Порошкообразную пробу смешивали с угольным порошком для предотвращения спекания при нагреве и помещали в кольцеобразную полость разборной печи, отделенную от зоны поглощения света перегородкой из пористого графита (рис. 2.8, a) или в капсулу из того же материала (рис. 2.8, b и c). Жидкую пробу или суспензию анализируемого порошка вводили в полость между стенкой печи и графитовым фильтром (рис. 2.8, d) с помощью дозатора жидкостей. При электрическом нагреве печи (a, c, d) или самой капсулы (b) пары пробы поступали в про-

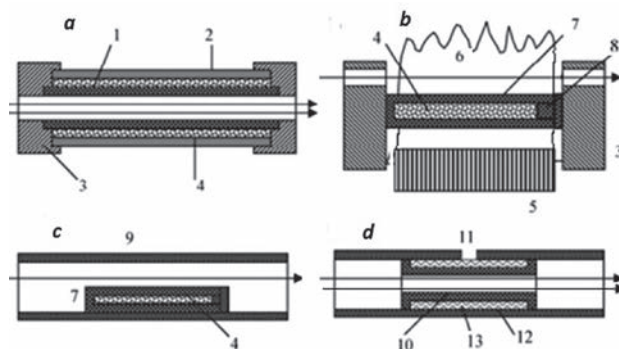


Рис. 2.8. Атомизаторы с фильтрацией паров через графит (a - d): 1 и 2 – трубки из пористого и плотного графита, соответственно; 3 – электроконтакты; 4 – порошкообразная проба, смешанная с угольным порошком; 5 – горелка; 6 – пламя; 7 – графитовая капсула; 8 – пробка; 9 – печь с пиропокрытием; 10 – графитовый вкладыш; 11 – дозирующее отверстие; 12 – кольцевая полость; 13 – углеродное волокно.

Fig. 2.8. Atomizers using vapor filtration through graphite (a-d): 1, 2 – tubes of porous and dense graphite, respectively; 3 – electric contacts; 4 – powdered sample mixed with graphite powder; 5 – burner; 6 – flame; 7 – graphite capsule; 8 – plug; 9 – pyrocoated tube; 10 – graphite insert; 11 – sampling hole; 12 – ring shaped cavity; 13 – carbon fiber.

свечиваемую зону атомизатора (в случае *b* – пламени) сквозь нагретый графит. На этой стадии в результате взаимодействия с углеродом происходила модификация состава паров и, соответственно, уменьшение неатомного поглощения. Одновременный многоэлементный анализ угля в работе [164] осуществляли путем введения суспензий в атомизатор (рис. 2.8, *d*) на основе трубчатой печи HGA-500.

На практике при последовательном одноэлементном определении применение трудозатратной технологии приготовления и дозирования порошковых проб с использованием разборной печи или капсулы нецелесообразно. Однако, применение капсул (рис. 2.8, *c*) вместо открытых контейнеров может оказаться полезным при одновременном многоэлементном анализе. В современном варианте атомизатора (рис. 2.8, *d*) основными элементами конструкции являются продольно или поперечно нагреваемая печь с пиропокрытием внутренней поверхности и фильтр-вкладыш из спектрально-угля в форме катушки с полый центральной частью вдоль оси (рис. 2.6, *b* и рис. 2.7, *c* и *d*). При анализе растворов (в том числе органических) в полость помещают коллектор из углеродного волокна, предотвращающий смачивание фильтра и растекание жидкости. Атомизатор печь с фильтром применяли в ААС с источником линейчатого спектра для анализа пищевых продуктов, биоматериалов, жидких топлив, а также для определения ртути [165-174]. В приборах высокого и низкого разрешения с источником сплошного спектра атомизатор печь с фильтром применяли в работах [143] и [164], соответственно, для последовательного и одновременно определения элементов.

Двухступенчатые атомизаторы, включающие трубчатую печь и независимо нагреваемый испаритель, позволяют разделять АА сигналы от легко- и менее летучих соединений определяемого металла при более полной диссоциации молекулярного газа и, предположительно, постоянной скорости переноса паров через аналитическую зону [175-180]. Конструкция устройства [177], разработанного специально для АА термохимических исследований, предоставляла возможность отдельно контролировать температуру атомизатора и испарителя, а также варьировать состав атмосферы и материал нагреваемых элементов конструкции [175, 181].

Два варианта двухступенчатых атомизаторов из работ [114, 180] и [178, 182], выполненных под руководством Фреха и Гринштейна, соответственно, показаны на рис. 2.9. В атомизаторе (*a*) жидкую пробу (или суспензию) дозируют в стакан-испаритель с независимым нагревом сквозь пространство печи. Пары анализируемого вещества переносятся в печь за счет конвекции. Применение модифицированного двухступенчатого атомизатора (*a*) в комбинации с HR-CS спектрометром описано также Смит и Харнли [149]. В атомизаторе (*b*) независимый испаритель позволяет разместить балласт-коллектор для органических жидкостей или приспособления для фильтрации паров через нагретый графит. Пары пробы вводят в печь-атомизатор через боковое отверстие потоком аргона. Установка позволяла проводить прямое опреде-

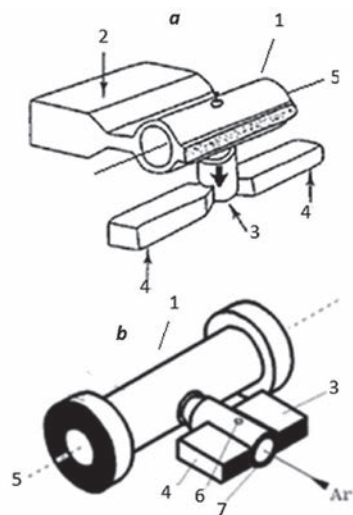


Рис. 2.9. Двухступенчатые атомизаторы из работ [114, 179] (*a*) и [178, 182] (*b*): 1 – графитовая печь – атомизатор; 2 – электрический контакт атомизатора (*a* – интегрированный); 3 – испаритель; 4 – электрический контакт испарителя; 5 – оптическая ось; 6 – дозировочное отверстие для жидких проб; 7 – порт для ввода контейнера с твердыми пробами.

Fig. 2.9. Two-step atomizers from Refs. [114, 179] (*a*) and [178, 182] (*b*): 1 – graphite furnace; 2 – integrated electric contact of the atomizer; 3 – vaporizer; 4 – electric contact of the vaporizer; 5 – optical axis; 6, 7 – sampling ports for liquids and solids, respectively.

ление Cd и Pb в пищевых продуктах, полимерных материалах и минералах без использования химических модификаторов.

Заманчивые перспективы для одновременного многоэлементного анализа представляют методы пробоподготовки, включающие модификацию пробы испарением с переносом паров на холодный коллектор, например, платформу или специальный зонд. При этом такие компоненты пробы как, например, фосфаты, сульфаты и нитраты полностью или частично разлагаются, а продукты реакции удаляются в виде газообразных соединений. После конденсации паров коллектор используется как независимый источник паров пробы. Впервые этот метод был опробован Холкомбом при анализе образцов золы, речных отложений, листьев растений и бумажных фильтров [183]. Пробу испаряли в печи с коллектором – танталовой лентой, охлаждаемой потоком газа. После снятия охлаждения и остановки газового потока пары пробы поступали в аналитическую зону и диффундировали к концам печи. В устройствах с независимым нагревом испарителя и печи сама печь служила сначала коллектором паров, а затем атомизатором [178, 182, 184]. В устройстве АТЗОНД [185-187] пары из печи с пробой сначала конденсировали на зонде, расположенном вблизи дозировочного отверстия, затем зонд вводили в нагретую печь. Устройство может использоваться как дополнительное оборудование в сочетании с различными печами в LS или HR-CS ET AAS спектрометрах.

Способ пробоотбора путем электростатического осаждения аэрозолей на внутренней стенке трубчатой печи был применен Торси и Палмизано для анализа



атмосферных загрязнений [188], и, впоследствии, Германом с коллегами [111, 112, 189] для анализа твердых проб. Анализируемое вещество испаряли в специальном устройстве, а газообразные продукты электростатически осаждали на одной или нескольких платформах, которые затем последовательно вводили в печь (HGA-600) для определения нескольких элементов методом магнитооптического вращения.

### 3. Поглощающий слой

Оптимальная технология многоэлементного АА определения должна обеспечить в одном опыте максимально полную атомизацию элементов, находящихся в пробе в виде химических соединений различной термической стабильности и летучести. При этом широкий диапазон измеряемых концентраций и необходимость использования единой для определяемой группы элементов температурной программы существенно усложняют проблему. Попытки отыскать подход к ее решению на основе теории (см. например, [190-193]) наталкиваются на недостаточность информации относительно физико-химических процессов, вовлеченных в формирование поглощающего слоя, включая особенности испарения соединений, химические превращения в пробе, взаимодействие определяемого элемента с материалом печи, газами атмосферы в зоне поглощения излучения и т.п. Характер этих процессов определяет степень атомизации элементов, форму аналитических сигналов и сопутствующие испарению пробы явления, проявляющиеся в виде широкополосного или структурированного неатомного поглощения или излучения. Выявление основных механизмов атомизации является необходимым звеном решения задачи устранения помех и разного рода влияний на результаты одновременного определения больших и малых содержания элементов.

#### 3.1. Массоперенос

Простейшая модель транспорта паров была предложена Львовым для графитовой «кюветы», изотермично нагретой до постоянной температуры (рис. 2.2) [14]. Согласно модели, пары пробы, импульсно введенные в центр печи длиной  $L^f$ , диффундируют через торцы в свободный объем. При допущении стационарного градиента концентрации содержание атомов в полости печи в газовой фазе

$$N_{M(g)}(t) = N_0 \cdot \exp(-t/\tau), \quad (3.1)$$

и, соответственно, абсорбция  $A(\lambda, t)$  и интегральная абсорбция (1.5) зависят от времени пребывания паров в печи,

$$\tau = L^2 / 8 \cdot D_T. \quad (3.2)$$

При этом коэффициент диффузии паров металла

$$D_T = D_0 \cdot (P / P_0) \cdot (T^g / T_0)^\alpha, \quad (3.3)$$

определяется давлением  $P$  и температурой газа в поглощающем объеме  $T^g$  (значения  $P_0$  и  $T_0$  соответствуют нормальным условиям, 0.101 МПа и 273 К) (рис. 3.1). Величины параметров  $D_0$  и  $\alpha$ , рассчитанные на основании молекулярно-кинетической теории в [194, 195], представлены в табл. 3.1.

При более точном описании процесса переноса паров было показано, что

$N_{M(g)}(t) \rightarrow N_0$  при  $t < 0.15\tau$  (пары полностью остаются в объеме печи), то есть, что выражение (3.1) справедливо при  $t > 0.15\tau$  [197]. На практике, такая теоретическая возможность была реализована в опытах Вудриффа [198] при импульсном введении пробы в длинную (13 см) графитовую печь.

Для ЕТ атомизаторов с нестационарным нагревом на основе печи Массмана, используемых на практике, было предложено находить концентрацию свободных атомов в объеме поглощения с помощью уравнений баланса потоков испарения и выноса паров [120, 198-200]

$$dN_{M(c)}/dt = -k(T^s) \cdot N_{M(c)}, \quad (3.4)$$

$$dN_{M(g)}/dt = k(T^s) \cdot N_{M(c)} - v(t) \cdot N_{M(g)} / L^f, \quad (3.5)$$

где  $N_{M(c)}$  – содержание металла в конденсированной (с, condensed) фазе, а

$$k(T^s) = k_0 \cdot \exp(-E_a / RT^s) \quad (3.6)$$

– скорость испарения при температуре поверхности подложки (s, substrate)  $T^s$ , заданная постоянными уравнения Аррениуса,  $k_0$  и  $E_a$  [198, 201-206] (физический смысл этих параметров обсуждается в последующих главах).

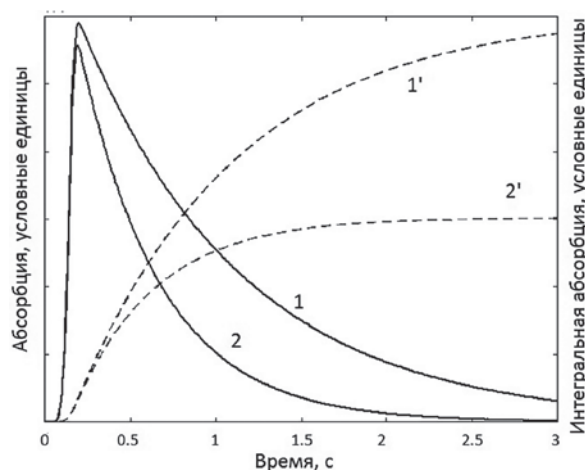


Рис. 3.1. Теоретическая зависимость абсорбции (1, 2) и интегральной абсорбции (1', 2') от времени для «кюветы» длиной 42 мм и внутренним диаметром 2.5 мм при значениях параметров  $D_0 = 0.05 \text{ см}^2/\text{с}$  и  $\alpha = 1.75$  и температурах печи  $T^f = 2400$  (1, 1') и  $2700$  К (2, 2').

Fig. 3.1. Theoretical dependence of absorbance (1, 2) and integrated absorbance (1', 2') on time for the "cuvette" of 42 and 2.5 mm in length and internal diameter, respectively, calculated using parameters  $D_0 = 0.05 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha = 1.75$  and temperatures  $T^f = 2400$  (1, 1') and  $2700$  K (2, 2').



Скорость выноса паров  $v(t)$  при переменной температуре печи и наличии внутреннего потока защитного газа определяется процессами диффузии и конвекции. На время пребывания атомов в зоне поглощения также влияют пространственная неизотермичность, площадь поверхности испарения пробы, вынос пара через дозировочное отверстие и сквозь стенки, а также конденсация вблизи охлаждаемых концов печи [202, 207-212].

Применение пиролитического покрытия графита [213-215], оптимальных программ нагрева при атомизации отдельных элементов, улучшение пространственной изотермичности зоны поглощения за счет бокового нагрева печи, замедление диффузии за счет конфигурации полости или увеличения давления защитного газа [116, 117, 121, 210-219] в той или иной степени устраня-

Таблица 3.1

Коэффициенты диффузии паров металлов в аргоне при нормальном давлении

Table 3.1

Diffusion coefficients for metal vapours in argon at normal pressure

| Элемент | Эксперимент*1             |                            |          | Теория*2                   |          |
|---------|---------------------------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|
|         | Температурный диапазон, К | $D_0$ , см <sup>2</sup> /с | $\alpha$ | $D_0$ , см <sup>2</sup> /с | $\alpha$ |
| Ag      | 1673-2473                 | 0.09                       | 2.00     | 0.079                      | 1.89     |
| Al      | -                         | -                          | -        | 0.112                      | 1.90     |
| Au      | 1673-2873                 | 0.08                       | 1.72     | 0.070                      | 1.92     |
| As      | -                         | -                          | -        | 0.073                      | 1.97     |
| Ba      | -                         | -                          | -        | 0.087                      | 1.69     |
| Be      | -                         | -                          | -        | 0.229                      | 1.79     |
| Bi      | 2073-2673                 | 0.09                       | 1.68     | 0.069                      | 1.91     |
| Ca      | -                         | -                          | -        | 0.124                      | 1.70     |
| Cd      | 1673-2073                 | 0.14                       | 1.74     | 0.152                      | 1.68     |
| Co      | -                         | -                          | -        | 0.097                      | 1.89     |
| Cr      | -                         | -                          | -        | 0.103                      | 1.88     |
| Cu      | -                         | -                          | -        | 0.093                      | 1.91     |
| Fe      | -                         | -                          | -        | 0.079                      | 1.96     |
| Ga      | 2273-2873                 | 0.12                       | 1.73     | 0.102                      | 1.87     |
| In      | 1673-2673                 | 0.11                       | 1.78     | 0.091                      | 1.84     |
| K       | -                         | -                          | -        | 0.099                      | 1.78     |
| Li      | -                         | -                          | -        | 0.211                      | 1.84     |
| Mg      | -                         | -                          | -        | 0.179                      | 1.67     |
| Mn      | 2473-2873                 | 0.15                       | 1.60     | 0.130                      | 1.70     |
| Na      | -                         | -                          | -        | 0.133                      | 1.81     |
| Ni      | -                         | -                          | -        | 0.094                      | 1.93     |
| Pb      | 2073-2973                 | 0.09                       | 1.76     | 0.079                      | 1.84     |
| Pd      | -                         | -                          | -        | 0.110                      | 1.81     |
| Sb      | 2073-2673                 | 0.08                       | 2.12     | 0.072                      | 1.95     |
| Se      | -                         | -                          | -        | 0.077                      | 1.95     |
| Si      | -                         | -                          | -        | 0.094                      | 1.95     |
| Sn      | 2273-2873                 | 0.09                       | 1.83     | 0.076                      | 1.90     |
| Sr      | -                         | -                          | -        | 0.094                      | 1.69     |
| Te      | -                         | -                          | -        | 0.067                      | 1.94     |
| Tl      | 1473-2273                 | 0.08                       | 1.93     | 0.100                      | 1.79     |
| Zn      | 1473-2273                 | 0.19                       | 1.60     | 0.178                      | 1.71     |

Примечания: \*1 – для обозначенного температурного интервала [196], \*2 – для интервала температур 1500-2500 К [195], «-» – измерения не проводились.

ют воздействие неконтролируемых факторов на транспорт паров пробы.

При учете основных процессов скорость массопереноса определяется эффективной температурой газа в печи,  $T^g$  (К), скоростью нагрева и величиной внутреннего потока газа  $in$  (internal) (м<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>)

$$v(T^g) = 8 \cdot D_T / L^f + 2 \cdot in \cdot g \cdot T^g / (\pi \cdot D^2) + g \cdot L^f \cdot dT^g / dt, \quad (3.7)$$

где  $g = 3.67 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> – коэффициент термического расширения аргона.

Совместное решение уравнений (3.4), (3.5) и (3.7) при заданных параметрах  $k_0$  и  $E_a$  позволяет найти форму сигнала абсорбции  $A(\lambda, t) \propto N_{M(g)}(t)$ , если известна зависимость температуры печи  $T^f$ , подложки  $T^s$  и температуры газа  $T^g$  от времени.

При исследованиях воздействия факторов массопереноса на аналитический сигнал эффективную температуру газа при нагреве атомизатора измеряли по инверсии излучения линии натрия [126], а также путем последовательного измерения атомной абсорбции на двух линиях одного элемента, соответствующих переходам с разных нижних подуровней. В качестве термометрических использовали пары линий элементов разной летучести: In, Ga, Pb, Sn, Fe и Ni в излучении ламп с линейчатым спектром [220-226]. Для оценки кинетики нагрева газа в печи с коллектором (рис. 2.5, а) в установке для многоэлементного анализа с источником сплошного спектра одновременно измеряли абсорбцию по линиям поглощения In [108]. Аналогичные измерения по линиям Pd 244.79 и Pd 324.27 нм, принадлежащих основному и возбужденному (0.81 эВ) энергетическим подуровням, были позже предприняты для коммерческих печей Varian Partitioned и Varian Omega [110] (подробнее, см. раздел 8.3).

Пространственное распределение температуры в полости коммерческих печей для АА анализа исследовали с помощью метода когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии (CARS) [127, 128]. Измерения показали, что температура газа в трубчатой печи при реальных скоростях нагрева следует температуре стенки,  $T^g \cong T^f$ , а в печи с платформой зависит от температурной программы.

Программа нагрева ЕТ атомизатора включает стадии пиролиза пробы при температуре  $T_p^f$  (обычно 800-1300 К) в течение времени  $t_p$  и атомизации с быстрым нагревом и последующей стабилизацией температуры на уровне  $T_a^f = 1500 \div 3000$  К. Такую программу можно описать уравнениями

$$T^f(t) = T' + (T_a^f - T') \cdot [\text{sign}(T' - T_a^f) + 1] / 2, \quad (3.8)$$

$$T' = T_p^f + h \cdot (t - t_p) \cdot [\text{sign}(t - t_p) + 1] / 2, \quad (3.9)$$

где функция  $\text{sign}$  равна +1 или -1, в зависимости от знака аргумента, а скорость нагрева печи  $h = dT^f/dt$  [227, 228].

При испарении пробы со стенки печи  $T^f(t) = T^s(t) \cong T^g(t)$ . Для этого случая численное решение уравнений (3.4)-(3.9) (выполненное в [229] с помощью программы МАТЛАБ) с учетом параметров  $k_0 = \exp(10)$  с<sup>-1</sup>,  $E_a = 80$  кДж/моль [199, 212],

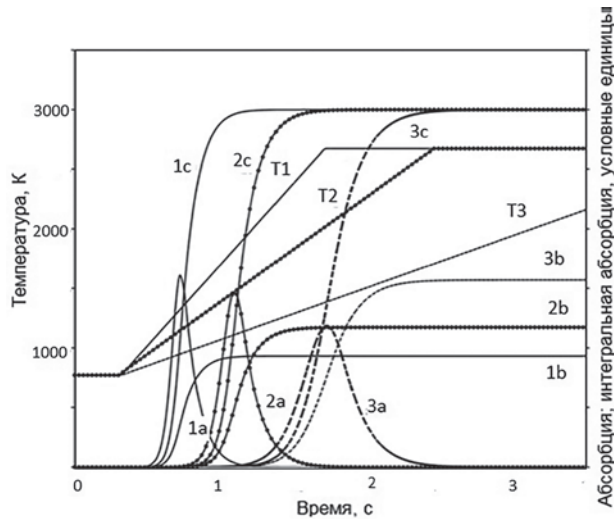


Рис. 3.2. Моделирование массопереноса в GTA при нагреве со скоростью 1500, 1000, и 500 K/c (T1-T3): абсорбция (1a–3a), интегральная абсорбция (1b–3b) и нормализованная к скорости выноса паров интегральная абсорбция (1c–3c).

Fig. 3.2. Simulation of mass transfer in a GTA for the heating rates: 1500, 1000, and 500 K/c (T1-T3): absorbance (1a–3a), integrated absorbance (1b–3b) and normalized by velocity of vapor removal integrated absorbance (1c–3c).

$L^f = 2.8$  см,  $D^f = 0.5$  см и  $in = 0$  (режим «газ-стоп») приведено на рис. 3.2 для трех скоростей нагрева.

Представленные на рис.3.2 диаграммы показывают, что с уменьшением скорости нагрева (T1-T3) амплитуда сигнала абсорбции (1a-3a) уменьшается, однако площадь пика (1b-3b)

$$\int_0^\infty N_{M(g)} dt \propto \int_0^\infty S(t) dt, \quad (3.10)$$

где  $S(t)$  – интегральная по контуру линии абсорбция (1.7), возрастает за счет уменьшения скорости диффузионного и конвективного выноса паров. Введение скорости массопереноса (3.7) под знак интеграла,

$$N_0 = \int_0^\infty v \cdot N_{M(g)} dt \propto \int_0^\infty v \cdot S(t) dt, \quad (3.11)$$

позволяет нормировать чувствительность определения, независимо от кинетики испарения или вариаций температуры (1c-3c).

При выполнении условия  $k(T^s) \gg v/L$ , форма сигнала абсорбции определяется исключительно процессом массопереноса, причем по мере уменьшения уровня стабилизации температуры вклад конвективной составляющей в скорость транспорта паров (3.7) уменьшается. Это обстоятельство было использовано Садаговым для измерения коэффициентов диффузии паров металлов в аргоне [196]. Измеренные величины неплохо коррелируют с теоретическими значениями, рассчитанными в работе [195] (табл. 3.1). Возможность нормирования интегральной абсорбции в соответствии с (3.11) при наличии известной зависимости температуры печи от времени была подтверждена экспериментально для Ag, Cd, Mn, Pb и Ti [229] с использованием в расчетах данных по диффузии из работы [196].

Нормирование (3.11) имеет смысл только в случае достаточно полной атомизации определяемых элемен-

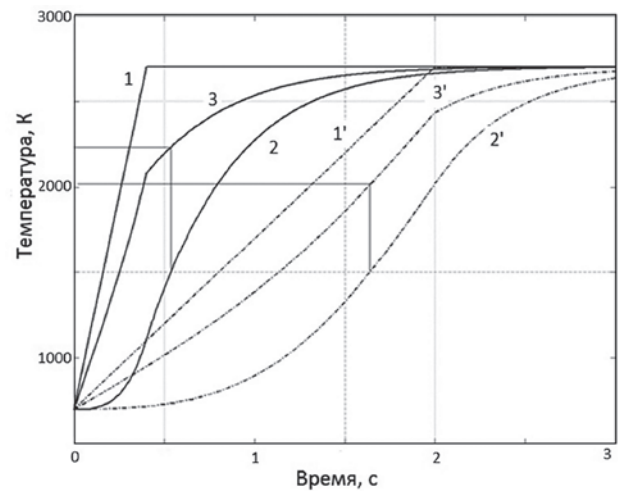


Рис. 3.3, а. Расчетные температуры для стенки (1, 1'), платформы (2, 2') и газа (3, 3') в полости атомизатора THGA: при скоростях нагрева 5000 и 1000 K/c, сплошные и пунктирные линии, соответственно.

Fig. 3.3, a. Calculated temperatures of the wall (1, 1'), platform (2, 2') and gas (3, 3') in the THGA atomizer for the heating rates 5000 and 1000 K, solid and dotted lines, respectively.

тов. На практике для увеличения степени декомпозиции молекулярных паров применяют печи с платформой или балластом. В такой печи эффективная температура газа зависит от площади поверхности  $S^{p,b}$  и температуры  $T^{p,b}$  платформы/балласта. При нагреве платформы/балласта за счет лучеиспускания стенки печи, температуру  $T^{p,b}$  предложено описывать уравнением

$$dT^{p,b}/dt = (\varepsilon \cdot q \cdot M^{p,b})^{-1} \cdot S^{p,b} \cdot \sigma \cdot [T^f(t)^4 - T^{p,b}(t)^4], \quad (3.12)$$

где  $\varepsilon$  – излучательная способность,  $q$  – удельная теплоемкость,  $M^{p,b}$  – масса платформы или балласта,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана [137]. Совместное решение уравнений (3.8), (3.9) и (3.12) позволяет найти  $T^{p,b}(t)$  в зависимости от начальной и конечной температур ( $T_0$  и  $T_a$ ), а также размеров и материала балласта. Согласно оценке [137], эффективная температура газа в такой печи составляет среднюю величину между  $T^f(t)$  и  $T^{p,b}(t)$  с учетом площади  $S^{p,b}$

$$T^s \cong [T^f(t) \cdot (\pi \cdot D^f \cdot L^f) + T^{p,b}(t) \cdot S^{p,b}] / [(\pi \cdot D^f \cdot L^f) + T^{p,b}(t) \cdot S^{p,b}]. \quad (3.13)$$

Пример расчета температур  $T^f$ ,  $T^{p,b}$  и  $T^s$  для печи THGA (рис. 2.7) при  $T_0 = 700$  и  $T_a = 2700$  K приведен на рис. 3.3, а, при двух скоростях нагрева,  $h = 1000$  и 5000 K/c (пунктирные и сплошные линии, соответственно). Здесь показано, что нагрев платформы происходит с задержкой относительно самой печи. В результате, температура газа, особенно на начальных стадиях нагрева, оказывается существенно выше температуры подложки, что предполагает увеличение степени атомизации молекулярных паров. Разность  $(T^s - T^{p,b})$  возрастает с увеличением скорости нагрева.

При испарении пробы с поверхности платформы или балласта температура подложки  $T^s$  в уравнениях (3.4)–(3.9) эквивалентна  $T^{p,b}$ . Соответствующие решения для сигналов абсорбции приведены на рис. 3.3, б. Для элементов, не образующих молекулярных соединений в газовой фазе, сдвиг сигнала к высоким температурам

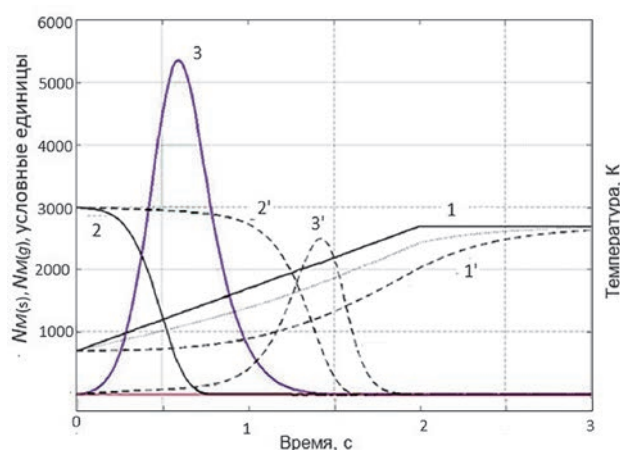


Рис. 3.3, б. Расчет температур (1, 1') и содержания металла в конденсированной (2, 2') и газовой (3, 3') фазах при испарении пробы со стенки и с платформы в атомизаторе THGA (сплошные и пунктирные линии, соответственно) при скорости нагрева 1000 К/с и комбинации параметров Аррениуса в (3.6)  $k_0 = \exp(10)$  1/с и  $E_a = 80\,000$  Дж/моль.

Fig. 3.3, b. Calculated temperatures and content of metal in the condensed (2, 2') and gaseous (3, 3') phases for sample vaporization from the wall and platform in the THGA atomizer (solid and dotted lines, respectively) using the Arrhenius's parameters in (3.6)  $k_0 = \exp(10)$  1/c and  $E_a = 80\,000$  Дж/моль and heating rate 1000 К/с.

сопровождается уменьшением интеграла абсорбции. При этом степень уменьшения зависит от летучести элемента и параметров платформы/балласта. В силу приближенного характера оценок (3.12) и (3.13) на практике уменьшение чувствительности определения за счет применения платформы для разных элементов вряд ли может быть предсказано. В этом случае для нормирования интегральной абсорбции в соответствии с (3.11) требуется синхронное с нагревом измерение температуры газа. Более точная поправка на скорость массопереноса может быть введена для трубчатой печи без платформы (глава 8.3).

### 3.2. Химические реакции

Интенсивное изучение процессов атомизации в целях разработки теории, предсказывающей поведение определяемого элемента при ЕТ АА анализе предпринималось примерно до 1997-1998 гг. Источником информации служило воздействие экспериментальных факторов на форму и величину сигнала абсорбции. Достижения этого периода были представлены в обзорах [191, 230-232].

Объектами экспериментальных исследований в большинстве случаев служили кислородсодержащие соли определяемых элементов. В результате нагрева на стадиях, предшествующих атомизации, эти соединения превращаются в оксиды. Соответственно, теоретические исследования в основном затрагивали процессы, происходящие при атомизации оксидов металлов  $Me_nO_m$ .

Можно отметить следующие тенденции в описании процесса атомизации, относящиеся к периоду 1970-1980 гг. Согласно первой, авторы априорно выделяли два-три наиболее вероятных процесса, затем с

помощью заданного критерия сопоставляли экспериментальные данные, приписывая атомизацию разных элементов, соответственно, той или иной гипотетической схеме. В качестве критерия использовали промежуток времени с момента включения нагрева испарителя до появления сигнала, скорость нарастания или спада сигнала, а также температуру, соответствующую появлению, максимуму или спаду атомной абсорбции [233-240]. Для атомизаторов, отличных по конфигурации, материалу поверхности испарения или способам нагрева, авторы пытались установить корреляцию выбранных параметров с тепловыми эффектами или величинами свободной энергии Гиббса для процессов испарения металлов в виде атомов, димеров или оксидов, термической диссоциации молекул в газовой фазе или взаимодействия исходных соединений с углеродом. Хотя в некоторых случаях интерпретация экспериментальных данных на основе такой упрощенной модели представлялась логичной, целый ряд эффектов, наблюдаемых при изменении экспериментальных условий, противоречил концепции доминирующих реакций. В частности, возникновение непрерывного фона поглощения при атомизации некоторых элементов [241-245], относительно высокая температура определения легколетучих щелочных и щелочноземельных металлов, эффекты изменения чувствительности и замедления испарения Ag, Cu, Mn, As, Se [198, 236, 246-250] в графитовой печи по сравнению с безуглеродной или импрегнированной тугоплавкими металлами, свидетельствовали о неполноте модели.

Более обоснованным представлялся подход, разрабатываемый Фрехом с сотрудниками, основанный на расчете равновесного состава паров в зоне поглощения [230, 251-259], при допущении полного термодинамического равновесия между всеми компонентами пробы в газовой и конденсированной фазах, включая взаимодействие кислорода и металла с углеродом стенки печи. Расчет концентрации компонент проводился с помощью специальной программы на основе минимизации свободной энергии Гиббса термодинамической системы (подобные расчеты также выполняются максимизацией энтропии термодинамической системы [260]). Предполагалось, что расчет позволит оценить степень атомизации определяемого элемента, если известны температура и объем печи, термодинамические функции исходных и конечных продуктов и начальные концентрации компонентов реакций. Допущение о высокой скорости установления равновесия в объеме печи при переменной температуре авторы работ [251-259] использовали для оценки возможных вариаций формы сигналов абсорбции. Результаты расчетов степени атомизации Al, P, Pb и Si подтверждали с помощью установки с импульсным введением пробы в зону контролируемой температуры. В частности, теоретически и экспериментально были исследованы влияния следов кислорода, азота и адсорбированной воды, а также наличия примесей хлора и серы в пробе на атомизацию Al и Si в графитовых печах. Показано, что следы кислорода в печи могут изменять характер атомизации: уменьшение concentra-



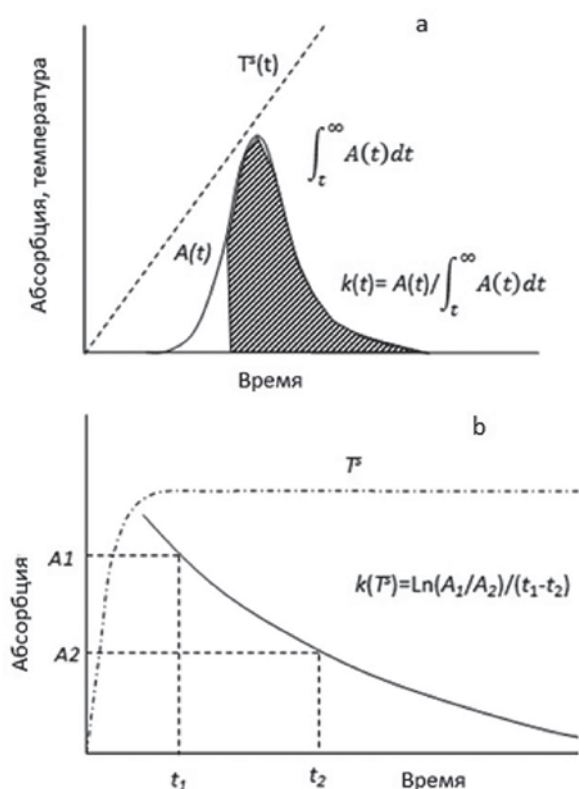


Рис. 3.4. Расчет скорости испарения элемента по формулам (3.14) и (3.15), а и b, соответственно.

Fig. 3.4. Calculation of the vaporization rates using Eq. (3.14) and (3.15), a and b, respectively.

ции кислорода сопровождается образованием конденсированного карбида SiC, увеличение – возгонкой SiO.

Хотя, в целом, «равновесный» подход оказывался полезным при оценке возможных продуктов реакций в атомизаторе, многочисленные допущения относительно состава конденсированного вещества после термообработки и взаимодействия с подложкой, содержания кислорода и углерода в зоне реакций, а также скорости установления равновесия минимизировали предсказательность теории в части величины и формы аналитического сигнала.

При альтернативном – «кинетическом» – подходе использовали аналитический сигнал для измерения скорости испарения определяемого элемента при переменной температуре печи.

При наличии известной зависимости температуры печи от времени, допущении распределения пробы по поверхности испарения в виде мономолекулярного слоя и усреднении времени пребывания газообразных частиц пробы в зоне поглощения излучения постоянные Аррениуса в (3.6) находили экспериментально, например, с помощью функции

$$k(t) = A(t) / \int_t^{\infty} A(t) dt, \quad (3.14)$$

предложенной Сметсом [212], (рис.3.4, a) или других, соответствующих началу сигнала при возрастающей [240] – или «хвосту» при установившейся температуре атомизатора [199] (рис. 3.4, b).

Наиболее распространенная схема исследований включала измерение величин  $E_a$  с помощью графиков Аррениуса ( $\lg k = f(T^{-1})$ ) и сопоставление их с табличными термодинамическими данными по тепловым эффектам наиболее вероятных процессов. Близость найденных и табличных величин по мнению авторов моделей, свидетельствовала о правильности выбора реакции, соответствующей предполагаемому механизму атомизации. Отклонения от ожидаемых значений могли быть объяснены неточностью оценки быстро меняющейся температуры или, например, неучетом пространственного распределения атомного пара над источником, а также изменением поверхностной плотности пробы со временем или при росте температуры [206, 261-264]. Для простых процессов, например, испарения металлов, не имеющих устойчивых соединений с кислородом и углеродом, например, Ag и Cu, «кинетический» подход оказывался вполне оправданным: найденные в экспериментах значения параметров  $E_a$  оказались близки к табличным значениям тепловых эффектов испарения металлов  $\Delta H^\circ$ . Соответственно, Холкомб с соавторами разработали программу расчетов по методу Монте-Карло [120, 200], позволяющую моделировать ЕТ ААС сигналы, и использовали ее, например, для оптимизации продольного профиля трубчатой печи [119]. При исследовании более сложных процессов при переменной температуре, оказалось, что результаты измерений энергии активации зависят от ряда неконтролируемых факторов, таких как состояние поверхности пирографита или концентрация кислорода в печи, меняясь в зависимости от промежутка времени от начала испарения или массы пробы [214, 232, 265, 266]. В дальнейшем попытки количественного описания процессов атомизации в условиях, принятых для ЕТ ААС определения элементов, с помощью параметров уравнения Аррениуса были прекращены, так как за исключением отдельных случаев эксперимент не предоставлял достаточно материала для идентификации сопутствующих реакций. Кроме того, не будучи подкреплен физической моделью, «кинетический» подход не предоставлял возможностей аппроксимации результатов на атомизацию реальных проб сложного состава. Применение с этой целью альтернативных инструментальных методов, например, электронной или рентгеновской спектроскопии (см. обзоры Маджиди с соавторами [267, 268]) не улучшало ситуацию, так как было ограничено изучением структуры поверхности испарения в иных, по сравнению с ЕТ ААС, температурных интервалах или продуктов взаимодействия пробы с подложкой после охлаждения.

Для получения устойчивых значений  $E_a$ , которые можно было бы связать с фундаментальными характеристиками анализируемого вещества, требовалось проведение измерений в условиях, позволяющих выделять отдельные процессы, лимитирующие поступление паров в зону поглощения. Соответственно, для изучения взаимодействия элементов с графитом измерения скорости испарения  $k(T^3)$  проводили в специальных опытах с изотермичными печами из пористого графита по экспоненциальному спаду абсорбционных сигналов,



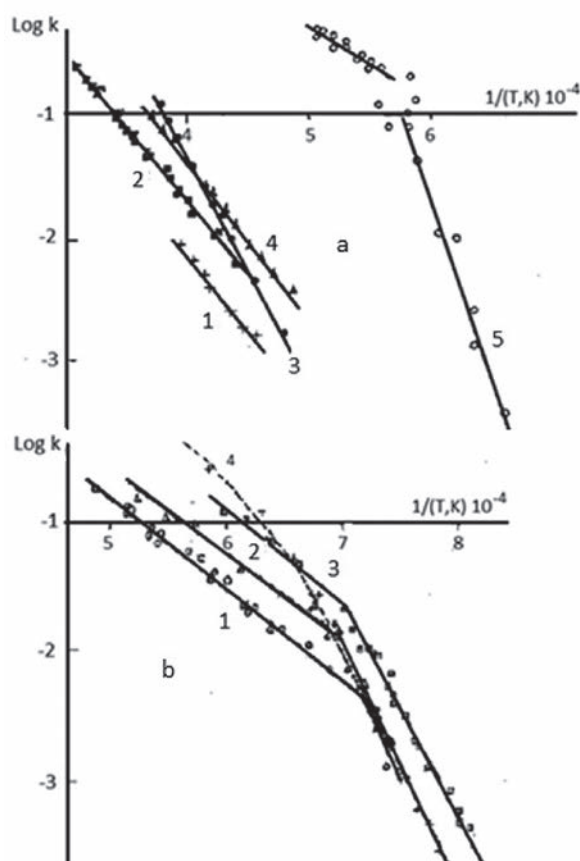


Рис. 3.5. Зависимость скорости испарения элементов от температуры: а – для Ba (1), Sr(2), Be(3), Ca(4) и Mg(5) в графитовой печи; б – для Cu в «графитовой чашечке» Львова (рис. 2.2) при переиспарении металла после импульсного введения на электроде (1), в пористой графитовой печи после введения растворов (2), в атомизаторе «капсула-пламя» (рис. 2.8, б) (3) и в графитовой печи, футерованной Ta фольгой (4, пунктир)).

Fig. 3.5. Reliance of the vaporization rate on temperature: – for Ba(1), Sr(2), Be(3), Ca(4) and Mg(5) in a graphite furnace; б – for re-vaporisation of Cu in L'vov's "cuvette" (Fig. 2.2) after the pulse introduction with the electrode (1), in a porous graphite tube when sampling as a solution (2); in the atomizer "capsule-flame" (Fig. 2.8, б); and in the furnace lined with Ta (4, dotted line).

$$k(T^*) = \ln(A_1/A_2) / (t_1 - t_2), \quad (3.15)$$

при разных стабилизированных температурах (рис. 3.4, б) [194, 269-273]. Величины сигналов поддерживали путем вариации концентрации и дозируемых объемов на таком уровне, чтобы спад абсорбции в измеряемом интервале от 0.3-0.4 до 0.05-0.01 соответствовал установившейся температуре печи. Реальный диапазон длительности сигналов, доступный для измерения, составлял от нескольких секунд до двух часов. В этих условиях измеренные величины

$$E_a = R / (1/T_2 - 1/T_1) \cdot \ln[k(T_1) / k(T_2)] \quad (3.16)$$

не зависели от массы пробы и, в пределах интервалов в несколько сот градусов, от температуры. Примеры графиков Аррениуса для Ba, Sr, Be, Ca и Mg в графитовой

трубчатой печи и для меди в трех разных атомизаторах приведены на рис. 3.5, а и б, соответственно

Совпадение значений  $E_a$  с тепловыми эффектами испарения металла ( $\Delta H^0$ ) во всем доступном температурном интервале для Pb, Sb, Se, Te, а в низкотемпературной его части – для Ag, Au и Cu, показало, что для перечисленных элементов взаимодействие пробы с углеродом приводит к восстановлению металла еще до начала испарения. Аналогичные данные для Ca, Sr и Ba ( $E_a > \Delta H^0$ ) свидетельствовали об образовании и последующей декомпозиции устойчивых стехиометрических соединений типа  $MeC_2$  [274]. Для щелочных металлов, кроме Li, ( $E_a > \Delta H^0$ ) фракционирование испарения, проявляющееся в суперпозиции нескольких одномодовых сигналов указывало на образование межслойных соединений переменной стехиометрии [275]. Для Cu, Ag и Au графики Аррениуса испытывали перегиб, причем для высокотемпературной области  $E_a < \Delta H^0$ . Характерные для каждого элемента значения  $E_a$  и температур перегиба сохранялись независимо от способа введения пробы в атомизатор, однако значения коэффициента  $k_0$  в (3.6) варьировались (рис. 3.5, б). Для каждого из других переходных металлов, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, графики тоже характеризовались специфическими значениями  $E_a < \Delta H^0$ . Такое поведение элементов свидетельствовало об образовании при повышенных температурах углеродсодержащих соединений или твердых растворов, неустойчивых при нормальных условиях [276]. Результаты исследований [194, 270-273] показали, что все металлы, кроме самых легколетучих, взаимодействуют с графитовой или пироуглеродной подложкой в диапазоне температур, характерном для ETAAS анализа. Описание кинетики атомизации (3.6) с привлечением параметра  $E_a$  может быть оправдано при условии завершения к моменту появления абсорбции других реакций (например, диссоциации, восстановления или карбидообразования).

### 3.3. Модель процесса атомизации

Базис для понимания механизма атомизации при ET AAS предоставляет модель испарения Ленгмюра [277]. Первые попытки развития этой концепции для описания атомизации оксидов были предприняты в работах [278, 279, 181]. В дальнейшем, на этой основе был разработан алгоритм компьютерного моделирования абсорбционных сигналов [227-228]. Поскольку экспериментальные данные, обсуждаемые далее, непосредственно связаны с процессами испарения и атомизации, здесь необходимо обозначить основные постулаты используемой физической модели.

При дозировании и высушивании в графитовой печи с пиропокрытием анализируемых водных растворов объемом 10-20 мкл сухой остаток образует конгломерат разных по величине кристаллитов или зерен, рассеянных по поверхности диаметром 2-4 мм (см. например, рис 3.6 [280]).

Дальнейший нагрев печи вызывает химические и физические превращения в этих образованиях, связанные с фракционным удалением летучих компонент, испарением и взаимодействием анализируемого веще-

ства с подложкой. Образовавшиеся при испарении свободные атомы и молекулы пробы после столкновений с атомами атмосферы отчасти возвращаются на исходную поверхность или на подложку вблизи островков сухого остатка. Согласно молекулярно-кинетической теории, частота столкновений и, соответственно, степень возврата в конденсированную фазу зависят от природы и давления газа защитной атмосферы. В случае аргона при нормальном давлении возврат составляет 98-99 % [227]. Это означает, что непосредственно над поверхностью пробы в пределах длины свободного пробега образуется равновесный слой атомов и молекул. Для атомов с молярной массой 0.1 кг/моль при температуре 2000 К и давлении Ar 1 атм толщина граничного слоя составляет приблизительно  $(0.4-1.3) \times 10^{-6}$  м, а время установления равновесия, соответствующее 10-100 соударениям, –  $2 \times 10^{-6}$  с. Согласно модели испарения Ленгмюра поток паров пробы в зону поглощения излучения определяется диффузией из граничного слоя.

Поскольку поток испарения составляет только 1-2 % от количества частиц, покидающих исходную поверхность пробы, миграция компонент пробы вдоль поверхности контакта с подложкой за счет столкновений с атомами аргона предвещает выход паров в объем печи. Перенос атомов в граничном слое вдоль поверхности подложки может сопровождаться химическим взаимодействием, включая реакции восстановления, карбидообразования, формирования твердых растворов и т.д. Таким образом, каждый «островок» пробы или новообразованной поверхности может содержать одновременно фазы

металлов, исходных соединений и продукты их взаимодействия с подложкой в соотношении, зависящем от химических свойств и эффективной поверхности взаимодействия (например, наличия дефектов пиропокрытия). Это положение иллюстрирует фотография пирографитовой поверхности печи, импрегнированной иридием, после нескольких температурных циклов с нагревом до 2600 °С, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3.7 [281, 282]).

При нагревании происходит перенос и растворение углерода в поверхностном слое частиц иридия и, наоборот, перенос и растворение труднолетучего иридия в поверхностном слое пироуглерода вокруг частиц металла. При охлаждении растворенный углерод выделяется в виде пироуглеродной скорлупы вокруг микрокапель металла. Таким образом, после многократных циклов нагрев-охлаждение одновременно с разрушением исходного пирослоя происходит увеличение поверхности фазы металла, а углерод формируется в виде множества обломков пирографита.

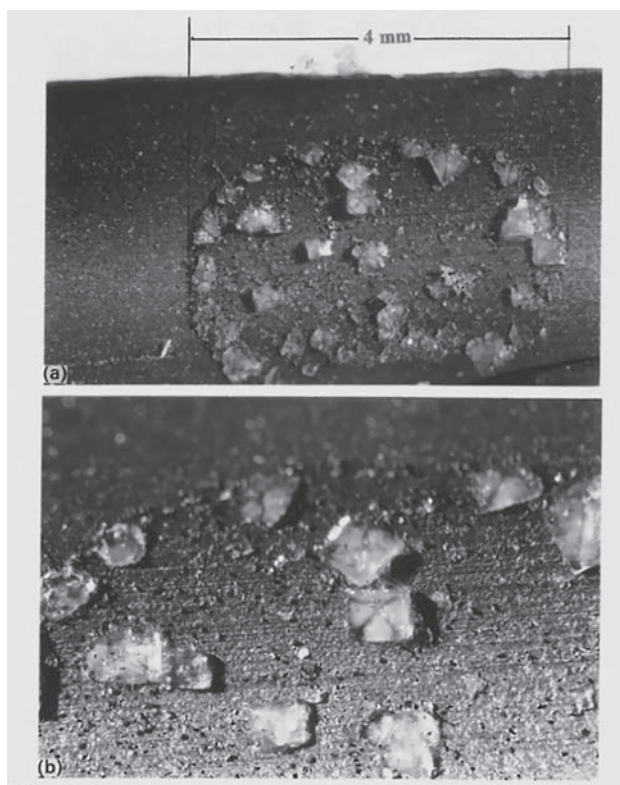


Рис. 3.6. Распределение сухого остатка 20 мкл морской воды на поверхности графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. 3.6. The distribution of dry residue of 20 µl sea water over pyrocoated surface of a graphite furnace.

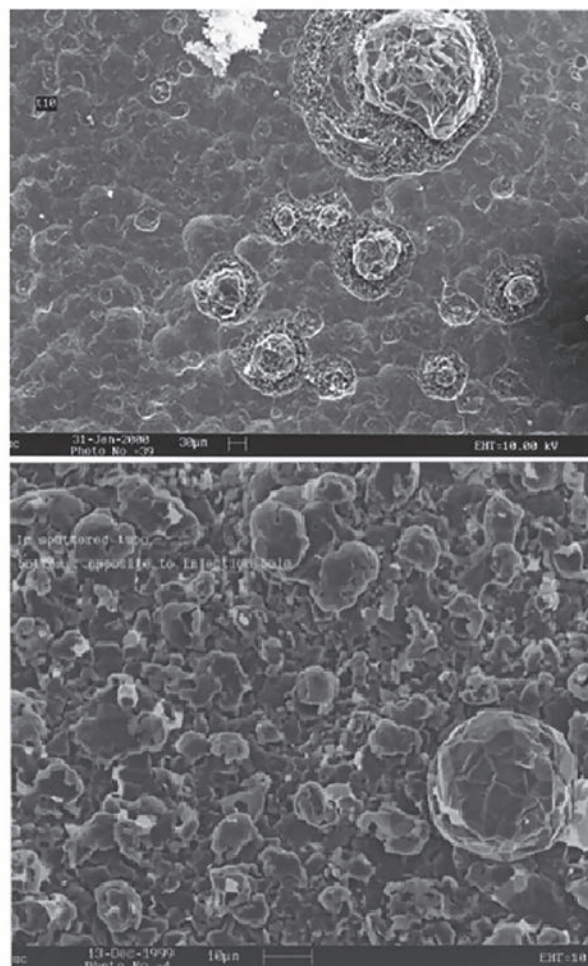


Рис. 3.7. Электронные микрофотографии поверхности графитовой печи с пиропокрытием, импрегнированной иридием путем катодного распыления, после нескольких циклов температурной программы с температурой атомизации 2600 °С.

Fig. 3.7. Electron microphotographs of the pyrocoated graphite surface, impregnated with Ir using cathode sputtering, after running several cycles of temperature program including atomization temperature 2600 °C.



По-видимому, процесс миграции частиц пробы вдоль поверхности подложки предвещает испарение любого, в том числе более летучего, чем  $\text{Ir}$ , элемента. Тогда, при достаточно малом количестве исходного материала, предельной площадью распространения пробы оказывается монослой атомов и молекул.

В равновесном граничном слое энергия, выделяющаяся при экзотермических реакциях, передается атомам атмосферы и, соответственно, переносится к другим компонентам пробы. Для компонент, не вовлеченных в реакции, это вызывает увеличение потока испарения, эквивалентное повышению давления  $p(T^s)$  в граничном слое, зависящее от теплового эффекта и длительности сопутствующей экзотермической реакции. В частном случае атомизации оксидов легколетучих металлов модель отражает механизм процесса восстановления и испарения металла. Допущение о независимости потоков атомов и молекул позволяет при наличии соответствующих термодинамических данных описывать процесс изотермичной атомизации системой дифференциальных уравнений первого порядка [227, 228].

При моделировании атомизации оксидов при испарении пробы со стенки в центре трубчатой печи [227] предполагается, что в граничном слое в конденсированной и газовой фазе содержится  $N_M$  молей атомов и  $N_{M_2}$ ,  $N_{MO}$  и  $N_{O_2}$  молей димеров  $M_2$ , оксидов и кислорода  $O_2$ . При этом наибольшая площадь поверхности испарения соответствует монослою

$$\sigma(t) = \sigma_M + \sigma_{MO} \cong d_m^2 \cdot N_A \cdot [N_{M(c)}(t) + N_{MO(c)}(t)], \quad (3.17)$$

где  $d_m \cong 3 \cdot 10^{-10}$  м – средний диаметр атомов и двухатомных молекул [283, 284],  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$  – число Авогадро.

С учетом практически мгновенного установления равновесия в граничном слое удельный поток испарения можно описать уравнением стационарной диффузии

$$J = D \cdot \Sigma [n_0 - n_z] / z \quad (3.18)$$

где  $n_0$  – равновесная концентрация паров в граничном слое над общей поверхностью фазы металла и исходного соединения,  $n_z$  – концентрация паров в стоке на расстоянии  $z$  от поверхности испарения; для печи длиной  $L^f$ ,  $z = L^f / 2$  и  $n_z = 0$ .

Поскольку газофазное взаимодействие между частицами пробы в граничном слое практически отсутствует из-за преобладания атомов аргона, равновесие между газовой и конденсированной фазами для случая химически инертной подложки можно рассматривать раздельно для каждого сорта частиц:



Тогда граничный слой вблизи каждой из частиц конденсированной фазы содержит равновесную концентрацию (моль  $\cdot$  м $^{-3}$ ) атомов и молекул

$$n^0(I-IV) = (P/RT^s) \cdot K(I-IV) = \\ = (P/RT^s) \cdot [\Delta G/RT^s = \Delta S/R - \Delta H/RT^s], \quad (3.19)$$

где  $\Delta G$  (Дж моль $^{-1}$ ),  $\Delta S$  (Дж моль $^{-1} \cdot$  К $^{-1}$ ) и  $\Delta H$  (Дж моль $^{-1}$ ) – термодинамические функции изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии в реакциях (I-IV) и  $P$  – давление  $\text{Ar}$  в условиях эксперимента. При этом возникают независимые диффузионные потоки

$$J_{MO} = B \cdot K(I) \cdot N_{MO(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.20)$$

$$J_M = B \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.21)$$

$$J_{M_2} = B \cdot K(III) \cdot N_{M(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.22)$$

$$J_{O_2} = B \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} \cdot v / T^s, \quad (3.23)$$

где  $B = d_m^2 \cdot P \cdot N_A / R \cong 6 \cdot 10^8$  Км $^{-1}$ , а скорость массопереноса (3.7) соответствует среднему для всех частиц коэффициенту диффузии.

Допущение о независимости потоков атомов и молекул (3.20-3.23) позволяет описать процесс атомизации системой линейных дифференциальных уравнений:

$$dN_{MO(c)}/dt = -(J_{MO} + J_{O_2}) = \\ = -v \cdot (B/T^s) \cdot [K(I) + K(IV)] \cdot N_{MO(c)}, \quad (3.24)$$

$$dN_{M(c)}/dt = (J_{O_2} - J_M - J_{M_2}) = \\ = v \cdot (B/T^s) \cdot \{K(IV) \cdot N_{MO(c)} - [K(II) + K(III)] \cdot N_{M(c)}\}, \quad (3.25)$$

$$dN_{M(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} - N_{M(g)} / L^f], \quad (3.26)$$

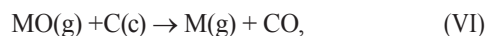
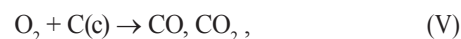
$$dN_{M_2(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(III) \cdot N_{M(c)} - N_{M_2(g)} / L^f], \quad (3.27)$$

$$dN_{O_2(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} - N_{O_2(g)} / L^f], \quad (3.28)$$

$$dN_{MO(g)}/dt = v \cdot [(B/T^s) \cdot K(I) \cdot N_{MO(c)} - N_{MO(g)} / L^f]. \quad (3.29)$$

Решение системы (3.24-3.29) с учетом характера изменения температуры  $T^s$  (3.8-3.9) позволяет оценить состав газовой фазы атомизатора при испарении оксидов с инертной подложки и без взаимодействия паров со стенкой печи.

В графитовой печи транспорт паров сопровождается практически необратимым взаимодействием с углеродом стенки,



определяющим пространственное распределение концентрации кислородсодержащих молекул в полости печи. Согласно приближенной оценке [279] для печи длиной  $L^f$  и диаметром  $D^f$  скорость диффузии этих молекул возрастает по сравнению с (3.7), за счет площади поверхности стока и более крутого, чем в инертной печи, градиента концентрации, в  $(1 + 4 \cdot L^{f2}/D^{f2})$  раз. При замене  $v$  в уравнениях (3.28) и (3.29) на

$$v'(T^s) = 8 \cdot D^f / L^f \cdot (1 + 4 \cdot L^{f2}/D^{f2}) + \\ + 2 \cdot c \cdot g \cdot T^s / (\pi \cdot D^{f2}) + g \cdot L^f \cdot dT^s/dt, \quad (3.30)$$

увеличиваются скорости декомпозиции оксида,

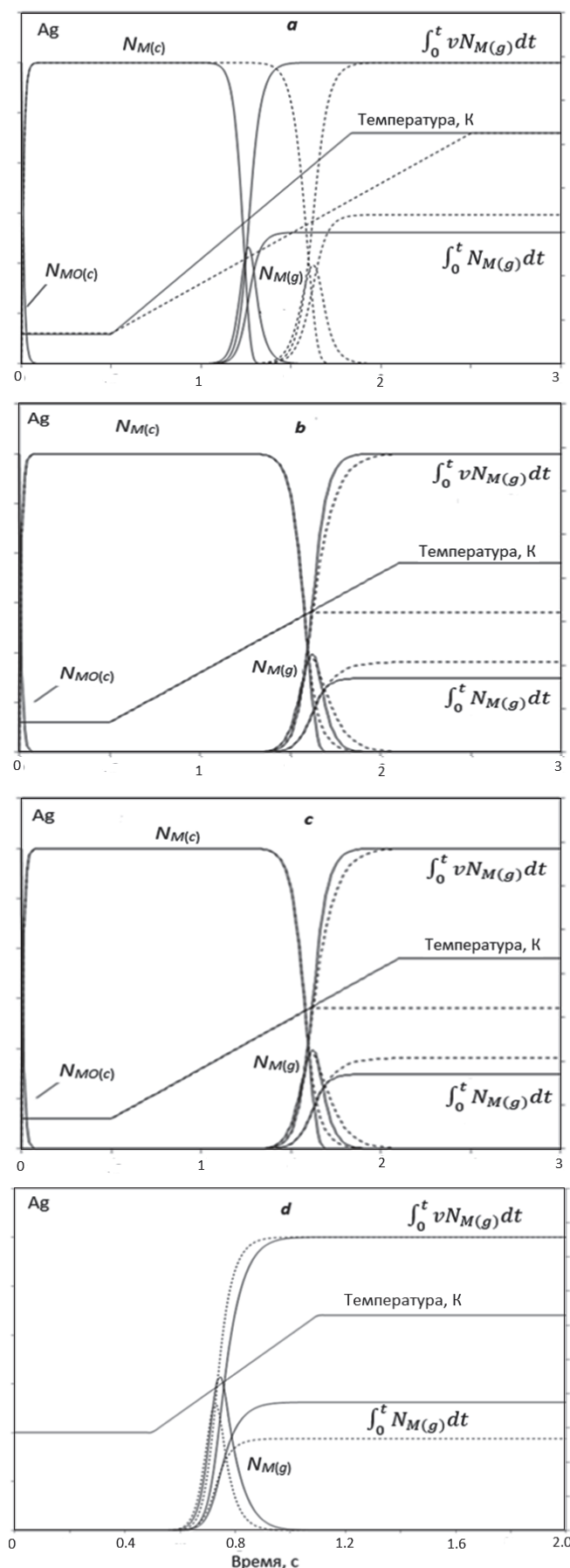


Рис. 3.8. Моделирование воздействия экспериментальных условий на содержание соединений Ag в атомизаторе (в условных единицах): а – темп подъема температуры 1500 и 1000 K/c; б – температура атомизации 1900 и 1400 K; в – температура пиролиза 1000 и 1200 K; д – внутренний поток аргона 0 и 30 см³/мин. Сплошная и пунктирная линии относятся к первому и ко второму параметрам.

Fig. 3.8. Simulation of impact of experimental conditions on the content of Ag compounds of in the atomizer: а – heating rate 1500 and 1000 K/s; б – atomization temperature 1900 and 1400 K; в – pyrolysis temperature 1000 and 1200 K; д – internal gas 0 and 30 cm³/min. Solid and dotted lines notify first and second parameters, respectively.

$$dN_{MO(c)}/dt = -v' \cdot (B/T^s) \cdot [K(I) + K(IV)] \cdot N_{MO(c)}, \quad (3.31)$$

$$dN_{O2(g)}/dt = v' \cdot [(B/T^s) \cdot K(IV) \cdot N_{M(c)} - L^{-1} \cdot N_{O2(g)}], \quad (3.32)$$

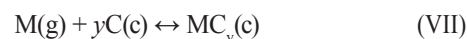
и образования металла в конденсированной фазе

$$dN_{M(c)}/dt = (J_{O2} - J_M - J_{M2}) = (B/T^s) \cdot \{v' \cdot K(IV) \cdot N_{MO(c)} - v \cdot [K(II) + K(III)] \cdot N_{M(c)}\}, \quad (3.33)$$

и, кроме того, увеличится поступление металла в газовую среду за счет реакции (VI) на стенке печи

$$J_{M(g)}^* = J_{MO(g)}(v' - v) / v. \quad (3.34)$$

Результаты исследований, упомянутых в предыдущем разделе, показывают, что для некоторых металлов вероятность химической адсорбции паров на стенке графитовой печи ассоциируется с образованием карбидов, ацетиленидов, межслойных или нестехиометрических соединений и зависит от константы равновесия реакции



и концентрации вакансий на поверхности графита  $C^*$  [265]. При этом количество металла, связанного углеродом, определяется балансом потоков атомов металла к стенке и от стенки,

$$dN_{MC(c)}/dt = v \cdot [4 \cdot N_{M(g)} \cdot C^*/D - (B/T) \cdot K(VII) \cdot N_{MC(c)}]. \quad (3.35)$$

Тогда, для атомного пара массовый баланс, непосредственно определяющий форму сигнала абсорбции соответствует уравнению

$$dN_{M(g)}/dt = B/T \cdot [v \cdot K(II) \cdot N_{M(c)} + (v' - v) \cdot N_{MO(c)} - v \cdot [4 \cdot N_{M(g)} \cdot C^*/D - (B/T) \cdot K(VII) \cdot N_{MC(c)}] - v \cdot N_{M(g)} / L^f]. \quad (3.36)$$

Совместное решение уравнений (3.8-3.9), (3.24-3.29), (3.31-3.35) и (3.35-3.36) при усредненных значениях параметров  $D_0$  и  $\alpha$  в (3.3) позволяет оценить состав газовой и конденсированной фазы при атомизации оксидов в графитовой печи с учетом термодинамических характеристик металлов и их соединений, а также степень воздействия экспериментальных условий на измеряемые величины абсорбции и интегральной абсорбции (при условии  $A(\lambda, t) \propto N(t)$ ). Пример такого расчета для марганца с помощью программы МАТЛАБ приведен в Приложении А1. Единственным параметром, вносящим неопределенность в предлагаемую оценку, является концентрация вакансий  $C^*$  в поверхностном слое графита.



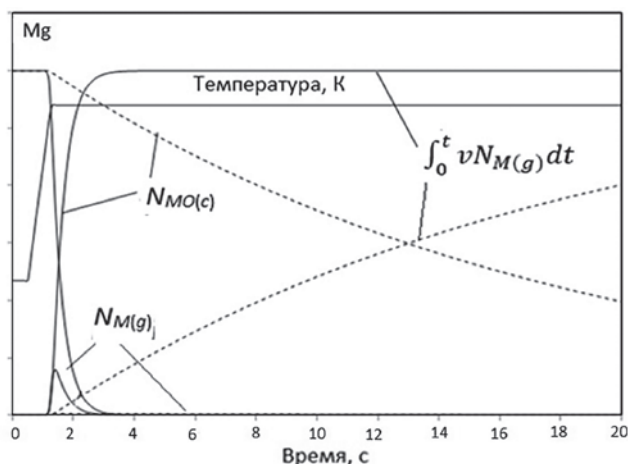


Рис. 3.9. Моделирование атомизации Mg в графитовой печи (сплошные линии) и печи с инертной внутренней поверхностью (пунктир).

Fig. 3.9. Simulation of Mg atomization in a graphite furnace (solid lines) and tube having inert internal surface (dotted lines).

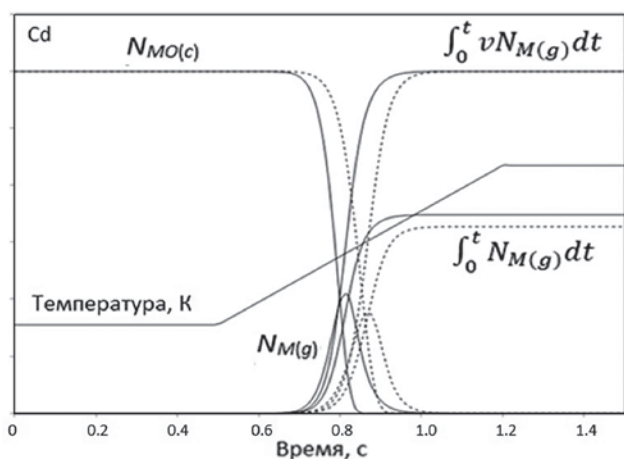


Рис. 3.10. Моделирование атомизации Cd в графитовой печи (сплошные линии) и печи с инертной внутренней поверхностью (пунктир).

Fig. 3.10. Simulation of Cd atomization in a graphite furnace (solid lines) and tube having inert internal surface (dotted line).

Можно предположить, что величина  $C^*$ , минимальная для нового пироуграфита, возрастает после нескольких циклов нагрева и под воздействием химических процессов, сопровождающих атомизацию проб, как показано на рис. 3.7; в приведенном примере величина  $C^* = 1$ .

Программа не учитывает некоторые реальные факторы, такие как степень изотермичности пространства печи, потери пара через дозировочное отверстие или стехиометрия исходных соединений и, соответственно, предназначена только для выяснения характера воздействия экспериментальных условий на сигналы абсорбции разных элементов. Примеры такой оценки приведены на диаграммах рис. 3.8-3.12 для Ag, Cd, Mg, Mn и Pb в условных единицах. Необходимые для расчетов сведения о термодинамических характеристиках этих элементов приведены в табл. 3.2 и 3.3. При необходимости алгоритм в Приложении А1 может быть использован для

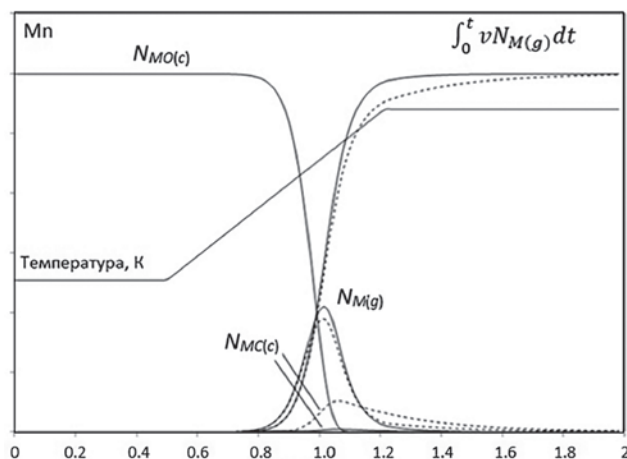


Рис. 3.11. Моделирование атомизации Mn в графитовой печи с условно новой и подверженной эрозии поверхностью пироуглеродного слоя с концентрацией вакансий  $C^* = 1$  и 10 (сплошные линии и пунктир, соответственно).

Fig. 3.11. Simulation of Mn atomization in a graphite furnace having conditionally new or eroded pyrocoated surface with concentration of vacancies  $C^* = 1$  and 10 (solid and dotted lines, respectively).

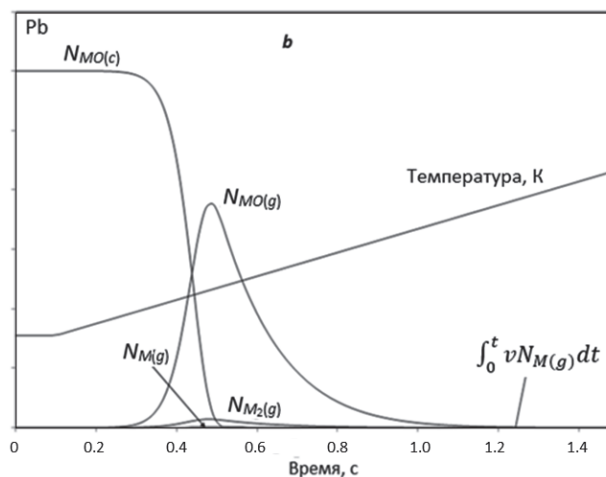
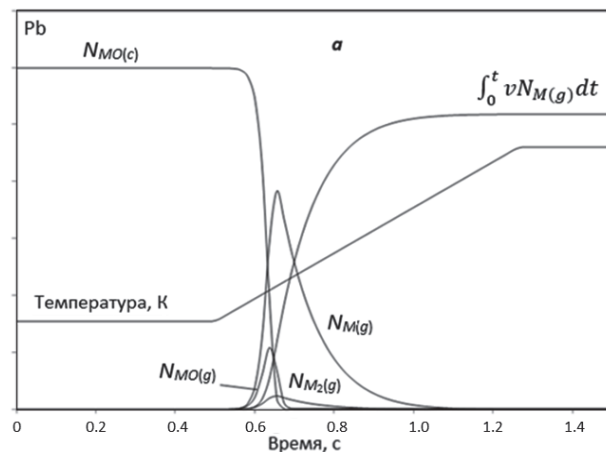


Рис.3.12. Моделирование атомизации Pb в графитовой печи (a) и в печи с нейтральной по отношению к кислороду поверхностью (b) при скорости подъема температуры  $h = 2000$  (a) и  $1000$  K/c (b).

Рис. 3.12. Simulation of Pb atomization in a graphite furnace (a) and a tube having inert internal surface (b), for the heating rates  $h = 2000$  (a) and  $1000$  K/c (b).

Таблица 3.2

Термодинамические характеристики элементов и их соединений, использованные при моделировании процессов атомизации, рис. 3.8-3.12 [284]

Table 3.2

Thermodynamic characteristics of the elements and their compounds used in the simulation of the atomization processes, Figs. 3.8-3.12 [284]

| Элемент, соединение | Состояние                   |                       |                             |                       |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
|                     | конденсированное            |                       | газообразное                |                       |
|                     | $\Delta H_{298}$ , кДж/моль | $S_{298}$ , Дж/К·моль | $\Delta H_{298}$ , кДж/моль | $S_{298}$ , Дж/К·моль |
| O <sub>2</sub>      | -                           | -                     | 0                           | 205                   |
| C                   | 0                           | 5.75                  | -                           | -                     |
| CO                  | -                           | -                     | -110.6                      | 198                   |
| Ag                  | 0                           | 42.5                  | 284.9                       | 173                   |
| Ag <sub>2</sub> O   | -31                         | 121.3                 | -                           | -                     |
| Cd                  | 0                           | 51.8                  | 111.8                       | 167.8                 |
| CdO                 | -258.1                      | 54.81                 | -                           | -                     |
| Pb                  | 0                           | 64.8                  | 195.2                       | 175.4                 |
| Pb <sub>2</sub>     | -                           | -                     | 332.6                       | 281.2                 |
| PbO (red)           | -218                        | 66.5                  | 48                          | 239.9                 |
| Mg                  | 0                           | 32.7                  | 147.1                       | 148.6                 |
| MgO                 | -601.2                      | 26.9                  | 58.2                        | 213.3                 |
| Mn                  | 0                           | 32.0                  | 281                         | 173.6                 |
| MnO                 | -384.9                      | 59.7                  | -                           | -                     |
| Mn <sub>3</sub> C   | -15.1                       | 98.7                  | -                           | -                     |

Примечание: «-» – данные отсутствуют или не востребованы при расчетах.

исследования атомизации других элементов путем подстановки соответствующих термодинамических функций и экспериментальных условий.

Диаграммы на рис. 3.9 и 3.10 иллюстрируют влияние реакций с участием углерода на поведение легколетучих металлов с устойчивыми в конденсированной фазе оксидами. Оба элемента при нагреве не образуют конденсированной фазы металла, независимо от подлож-

ки. Влияние взаимодействия оксида с углеродом особенно заметно для Mg, проявляясь в многократном возрастании скорости атомизации с поверхности графитовой печи по сравнению с нейтральной подложкой. Для термически менее стойкого оксида Cd (табл. 3.2) атомизация происходит по той же, что и для Mg схеме, однако ее эффект менее заметен.

Эмиссия атомов Mn в полость графитовой печи так же, как для Mg и Cd, происходит в результате диссоциации оксида. Для печи с развитой поверхностью процесс сопровождается формированием и декомпозицией углеродсодержащего соединения, что приводит к замедлению выхода паров из печи. При учете скорости массопереноса замедление процесса атомизации не влияет на интегральную абсорбцию.

Атомизация оксида свинца в графитовой печи сопровождается появлением в газовой фазе атомов Pb, молекул димера Pb<sub>2</sub> и оксида PbO, что приводит к уменьшению интегральной абсорбции. Для печи с нейтральной к кислороду поверхностью удельный вклад оксидов в газовой фазе возрастает вплоть до практически полного вытеснения атомной составляющей.

Для малых количеств реагентов – участников экзотермических реакций между компонентами пробы и подложкой представление граничного слоя как изотермичной термодинамической системы подтверждается экспериментальными данными [228]. Модель, однако, перестает работать при значительном энерговыделении, когда помимо массообмена, происходит теплообмен между граничным слоем и пространством полости печи. Соответственно, в сечении печи над пробой возникает термический градиент, зависящий от природы реакций в граничном слое и теплопроводности защитного газа. Предельная концентрация свободных атомов и молекул вне граничного слоя определяется термодинамическим равновесием при температуре печи. При большом потоке частиц из граничного слоя на некотором удалении от стенки может происходить пространственная конденсация паров, сопровождающаяся эмиссией энергии перехода газ-конденсат. Экспериментальное подтверждение этого положения содержится в серии работ [241-245], посвященных изучению динамики пространственного распределения газообразных и конденсированных частиц пробы в полости графитовой печи,

Таблица 3.3

Термодинамические характеристики реакций, принятых во внимание при моделировании процессов атомизации, рис. 3.8 – 3.12

Table 3.3

Thermodynamic characteristics of the reactions taken into consideration in the modelling of the atomization processes [284], Figs. 3.8-3.12

| Элемент | Процесс                           |                    |                                 |                |   |                 |   |                |   |                 |
|---------|-----------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------|---|-----------------|---|----------------|---|-----------------|
|         | MO <sup>c</sup> ↔ MO <sup>g</sup> |                    | M <sup>c</sup> ↔ M <sup>g</sup> |                | M <sup>c</sup> ↔ 0.5M <sub>2</sub> <sup>g</sup> |                 | M <sub>n</sub> O <sup>c</sup> ↔ nM <sup>c</sup> + 0.5O <sub>2</sub> |                | MC <sub>n</sub> <sup>c</sup> ↔ M <sup>g</sup> + nC <sup>c</sup> |                 |
|         | $\Delta H(I)^{*1}$                | $\Delta S(I)^{*2}$ | $\Delta H(II)$                  | $\Delta S(II)$ | $\Delta H(III)$                                 | $\Delta S(III)$ | $\Delta H(IV)$  | $\Delta S(IV)$ | $\Delta H(VII)$   | $\Delta S(VII)$ |
| Ag      | -*3                               | -                  | 284.9                           | 130.2          | -   | -               | 31  | 66.2           | -   | -               |
| Cd      | -                                 | -                  | 111.8                           | 116            | -   | -               | 258.1   | 99.5           | -   | -               |
| Pb      | 267                               | 173.7              | 195.2                           | 110.6          | 166.3   | 75.8            | 218   | 100.8          | -   | -               |
| Mg      | 659.8                             | 186.3              | 147.1                           | 115.9          | -   | -               | 601.2   | 108.3          | -   | -               |
| Mn      | -                                 | -                  | 281                             | 141.6          | -   | -               | 384.9   | 74.8           | 286   | 142.6           |

Примечания: \*1 – кДж·моль<sup>-1</sup>; \*2 – кДж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>; «-» – данные отсутствуют или не востребованы при расчетах.

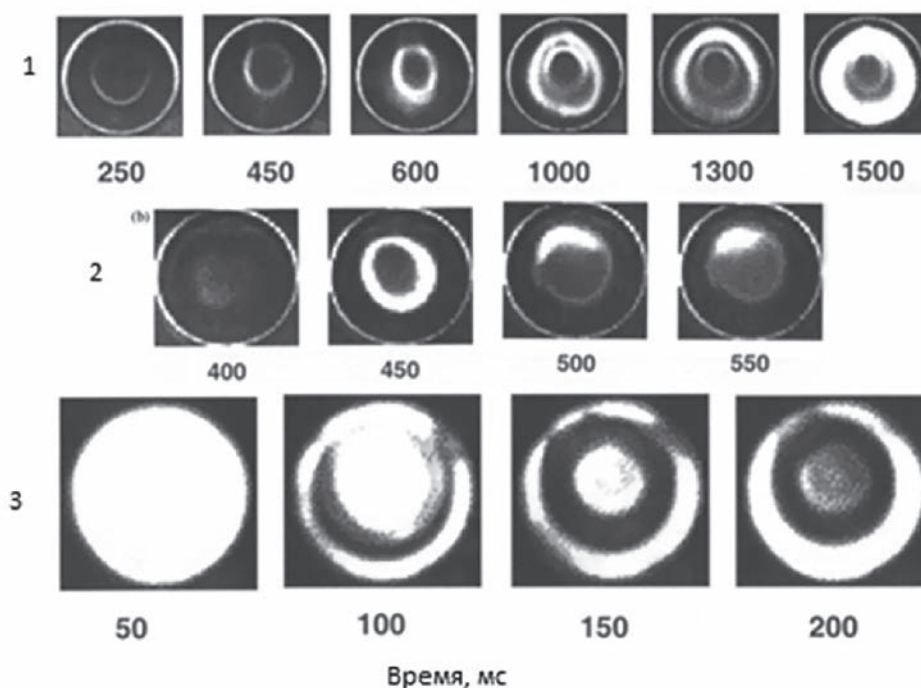


Рис. 3.13. Пространственное-временное распределение конденсированных частиц Al (1), Cu (2), и Cd (3) в сечении графитовой печи с пиропокрытием HGA-500 [241]: 1, 2 – эмиссия на длине волны 500 нм, 3 – светорассеяние, 253.7 нм. Пробы массой 20 мкг (1, 2) и 40 мкг (3) введены в печь в виде нитратов.

Fig. 3.13. Spatial and transient distribution of condensed particles of Al(1), Cu(2) and Cd(3) within cross-section of the pyrocoated graphite tube HGA-500 [241]: 1, 2 – emission at wavelength 500 nm, 3 – light scattering at 253.7 nm. Sampling: 20 (1, 2) and 40  $\mu\text{g}$  (3) as metal nitrates.

на основе метода, ранее предложенного Гильмутдиновым с коллегами [285-287]. Примеры пространственных структур конденсата частиц Al, Cu и Cd, зарегистрированных в эмиссии и абсорбции в работе [241] показаны на рис. 3.13.

Подобные явления отмечены также при испарении микрограммовых количеств Au, Ag, Mg, La и Pd [241-244]. Кольцеобразная форма структур подтверждает гипотезу о формировании граничного слоя вдоль поверхности подложки; для алюминия наличие сложной структуры колец указывает на агломерацию разных по стехиометрии молекул. Проявление эффектов, связанных с теплопереносом, особенно заметных при увеличении массы пробы, указывает на зависимость степени атомизации элементов от химической активности матрицы, а также от материала и структуры подложки и внутренней поверхности печи.

#### 4. Спектры матриц

Особенности процессов испарения и атомизации химических соединений в ЕТ ААС при вариации условий эксперимента наиболее полно отражаются в поведении спектров поглощения паров. В этой связи особый интерес вызывает практика, сложившаяся при одноэлементном ЕТ ААС анализе, применения химических модификаторов, футеровок или импрегнирования поверхности печи тугоплавкими металлами (см. обзоры [288-290]).

В работах [95-105, 291, 292] исследования испарения микрограммовых количеств Ag, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni и Pd проводили с помощью установки с CS источ-

ником и CCD спектрометрами Jasco или Ocean Optics с разрешением 0.2-0.3 нм в диапазоне 200-475 нм. Регистрировали эволюцию спектров на стадии атомизации в зависимости от времени и температуры печи. В опытах использовали печи с пиропокрытием, графитовым фильтром, футеровкой или импрегнированием внутренней поверхности тугоплавкими металлами, а также атмосферу защитных газов Ar и He. Пробу вводили в атомизатор в виде растворов или суспензий в водной среде или органической жидкости и, далее, подвергали термообработке с целью удаления растворителя и легколетучих соединений, не связанных с исследуемым элементом. Независимо от термообработки, на стадии атомизации использовали программу номинального односекундного нагрева печи от 400 до 2000-2600 °C. Для стандартных печей с пиропокрытием параллельно с абсорбцией регистрировали температуру внутренней стенки печи с помощью специального датчика. Характер изменения температуры со временем при заданных экспериментальных условиях показан на рис. 4.1 [97]. Для импрегнированных и футерованных печей, а также печей с фильтром ограничивались приблизительной оценкой температуры согласно данным для обычной печи.

Приведенные в данной главе и в Приложениях А2 и А3 спектры предназначены в основном для иллюстрации динамики химических процессов, происходящих в ЕТ атомизаторах при вариации экспериментальных условий. В силу низкого спектрального разрешения используемых приборов идентификация структуры спек-



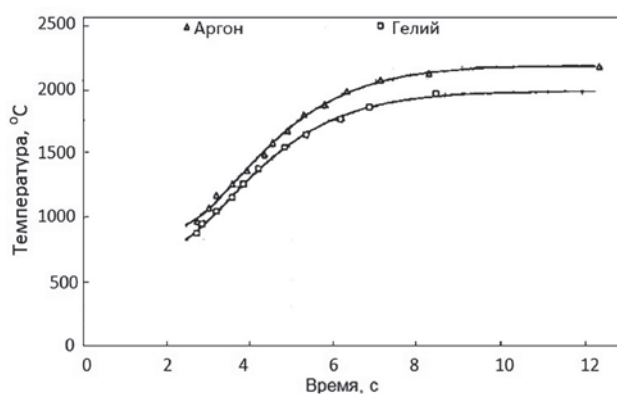


Рис. 4.1. Зависимость температуры графитовой печи от времени на стадии испарения пробы в опытах [95-105].

Fig. 4.1. The reliance of temperature of graphite furnace at the vaporization stage on time, in the experiments, Ref. [95-105].

тров или отнесение полос поглощения к той или иной молекуле носит оценочный характер.

#### 4.1. Оксиды

Исследования спектров поглощения паров микрограммовых количеств Mg, введенного в атомизатор в виде нитрата, сыграли принципиальную роль в подтверждении гипотезы о теплообмене между граничным слоем и пространством полости печи [98]. Соответству-

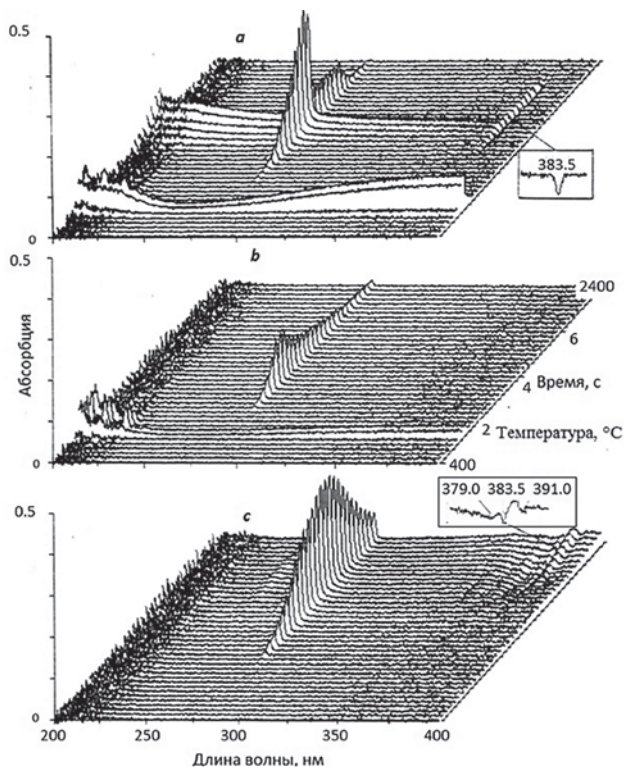


Рис. 4.2. Спектры поглощения паров 100 мкг Mg в виде  $Mg(NO_3)_2$ : а – графитовая печь с пиропокрытием; б – печь, футерованная Ta фольгой; в – печь с графитовым фильтром.

Fig. 4.2. Vapor absorption spectra of 100 µg Mg as  $Mg(NO_3)_2$ : а – pyrocoated GTA; б – Ta-lined tube; в – filter furnace.

ющие 3D регистрограммы эволюции спектров показаны на рис. 4.2.

В печи с пиропокрытием атомная абсорбция Mg появлялась приблизительно при 1500 °C, сопровождаемая непрерывным спектром светорассеяния и эмиссией триплета Mg (382.9, 383.2, 383.8 нм) с энергией возбуждения 3.24 эВ [293] (рис 4.3). Относительно низкая температура атомизатора исключала возможность термического возбуждения этих линий. Максимум эмиссии триплета наблюдали вблизи стенок, а рассеяние – в центре печи. При замене Ag на He светорассеяние и эмиссия не возникали, а в футерованной печи (рис. 4.2, б), эволюция сигнала атомного поглощения Mg происходила замедленно по сравнению с пиропечью. В печи с графитовым фильтром наблюдали только сигнал атомного поглощения (рис. 4.2, в), сдвинутый по сравнению с рис. 4.2, а и б, к высоким температурам.

Результаты экспериментов [98] подтверждают роль реакции восстановления в процессе атомизации магния (рис. 3.9): экзотермическая реакция оксида MgO, образовавшегося в результате декомпозиции нитрата  $Mg(NO_3)_2$ , с углеродом стенки печи, приводит к увеличению температуры в граничном слое и, соответственно, к возбуждению эмиссии триплета и увеличению скорости испарения Mg. Поскольку при нормальных условиях скорость испарения определяется равновесным давлением паров в граничном слое над пробой при заданной температуре печи, избыточная скорость приводит к объемной конденсации паров вне граничного слоя и, как следствие, к рассеянию проходящего излучения на частицах конденсата. При отсутствии взаимодействия оксида магния с углеродом в футерованной печи происходит сравнительно медленное испарение Mg без объемной конденсации. Высокая теплопроводность гелия препятствует формированию температурного градиента между граничным слоем и центральными зонами печи и конденсации. В печи с фильтром скорость поступления паров в просвечиваемую зону лимитирует диффузия через графит и, соответственно, отсутствуют эффекты, характерные для испарения с открытой поверхности.

Эксперименты по атомизации нитрата Be [99] подтвердили выводы [98], относительно природы спектральных эффектов сопровождающих декомпозицию



Рис. 4.3. Упрощенная диаграмма энергетических уровней в спектре Mg [293].

Fig. 4.3. Simplified diagram of energy levels in Mg spectrum [293]

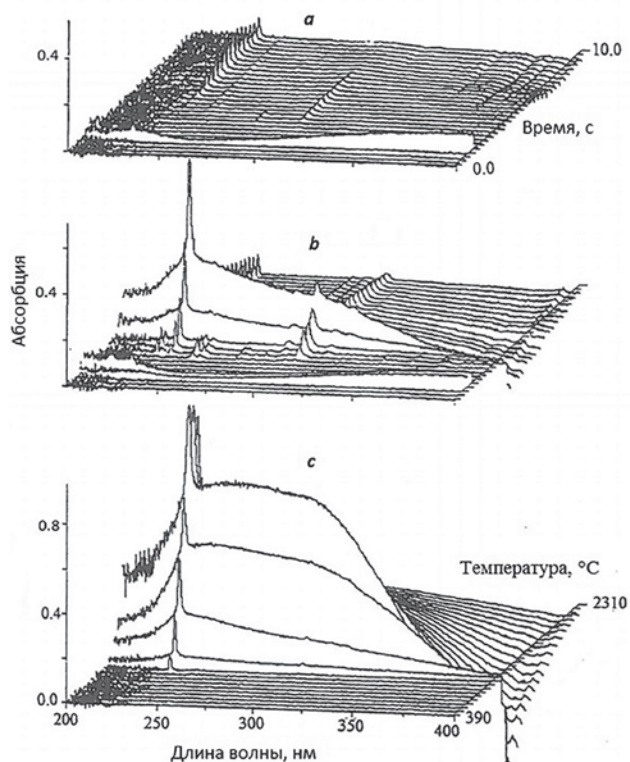


Рис. 4.4. Спектры поглощения паров 50 мкг  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  в печи, футерованной Ta фольгой (a), и в новой графитовой печи с пиропокрытием после 3 (b) и 10 (c) отжигов с максимальной температурой 2500 °C и потоке Ar 20 мл/мин.

Fig. 4.4. Vapor absorption spectra of 50  $\mu\text{g}$   $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  in the Ta-lined tube furnace (a) and in new pyrocoated tube after 3 (b) and 10 (c) runs to 2500 °C with internal Ar flow 20 ml/min.

оксидов (рис. 4.4). Оказалось, в частности, что в графитовых печах светорассеяние при длинах волн более 400 нм сопровождается эмиссией излучения со спектральным составом близким к излучению черного тела с повышенной по сравнению с печью температурой (до 400 К в максимуме). Усиление светорассеяния и эмиссии в печах, подвергшихся многократному нагреву и, соответственно, эрозии, подтверждает роль дефектов структуры графита углерода в экзотермических реакциях восстановления оксидов. Замедленное испарение Be в футерованной печи также подтверждает выводы теории относительно атомизации Mg (рис. 3.9).

Дальнейшие исследования объемной конденсации паров [291] показали, что круг реакций, вызывающих светорассеяние и эмиссию, не ограничен восстановлением оксидов. Оказалось, что сходные явления наблюдаются при испарении в графитовой печи микрограммовых количеств Pd и Cu, не имеющих устойчивых оксидов, причем для Cu слабое взаимодействие с подложкой имеет место и в случае печи футерованной танталом [291]. Аналогичные исследования с другими металлами (Cd, Zn, Ag, Au, Ni, Co, Cr и Mn) показали, что интенсивность светорассеяния и эмиссии излучения непрерывного спектра зависят от комбинации металл/подложка/защитный газ [292]. Наиболее интенсивная атомизация происходит всегда симбатно со светорассеянием; по окончании светорассеяния происходит замедленное

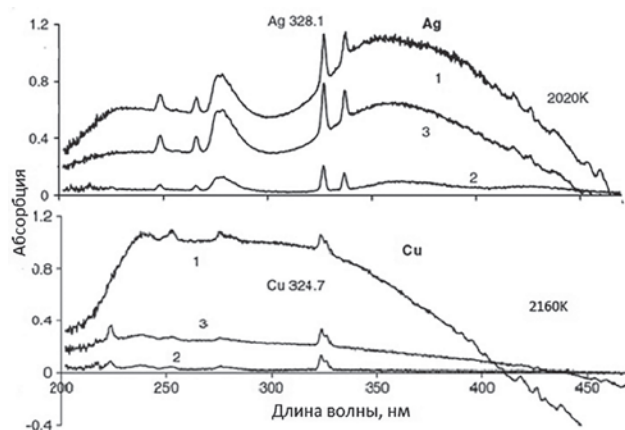


Рис. 4.5 Спектры, соответствующие максимумам неатомного поглощения при испарении 50 мкг Ag и Cu в печи с пиропокрытием (1, 2) в аргоне (1) и гелии (2), а также в печи, футерованной Ta фольгой, в аргоне (3).

Fig. 4.5. The vaporisation spectra of Ag and Cu (50  $\mu\text{g}$ ) related to the maximums of non-atomic absorption in a pyrocoated tube (1, 2) in Ar (1) and He (2), and Ta-lined tube in Ar (3)

испарение фракций металла, мигрировавшего в структуру пирографита [294]. Для Cu и Ag на непрерывный спектр светорассеяния налагаются молекулярные полосы, вероятнее всего, димеров и полимеров, предваряющих образование более крупных агрегатов (рис. 4.5).

Для оксидов в конденсированной фазе типа  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , характерных для Al, Ga, In и Tl, образующих при декомпозиции, наряду с металлом, газообразные соединения  $\text{MeO}$  и  $\text{Me}_2\text{O}$ , взаимодействие паров с графитом в граничном слое тоже вызывает увеличение скорости испарения [102]. Однако, в этом случае равновесие в газовой фазе оказывается сдвинутым в сторону избытка молекулярных составляющих. Это положение иллюстрируют спектры атомизации нитрата индия в графитовой печи с пиропокрытием при температурах 1050-1250 °C (рис. 4.6, a) (полосы с максимумами при 225, 275 и 290 нм, предположительно, относятся к  $\text{InO}$  и  $\text{In}_2\text{O}$ ).

При слабом взаимодействии пробы с подложкой в печи с Ta футеровкой появляются только атомные линии In, соответствующие спектральным переходам с основного (303.934; 410.17 нм) и возбужденного (0. 27 эВ) (325.6/325.8; 451.13 нм) подуровней, а также полоса с максимумом при 205 нм, предположительно относящаяся к димеру  $\text{In}_2$  (рис. 4.6, b). При температурах выше 1700 °C длинноволновые линии поглощения обращаются в эмиссию. Замедление испарения и соответствующее повышение температуры, способствуют практически полной атомизации. Присутствие тугоплавкого Ir в графитовой печи с пиропокрытием частично устраняет влияние углерода на скорость испарения (рис. 4.6, c) за счет уменьшения поверхности взаимодействия оксида In с графитом, либо за счет частичного поглощения энергии реакции восстановления частицами иридия.

Примеры воздействия Pd модификатора на эволюцию спектров и атомизацию индия приведены в работе [102]. Испарение 5 мкг In осуществляли в графит-



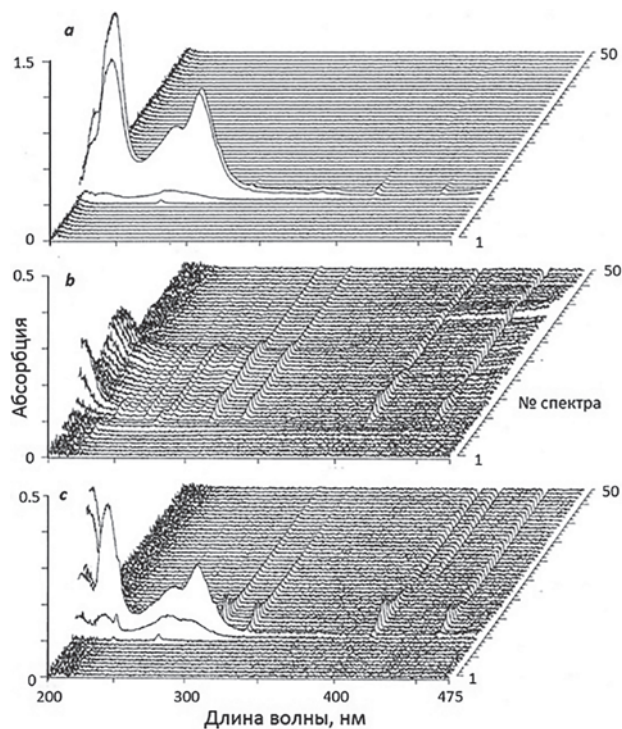


Рис. 4.6. Спектры паров 10 мкг In в печи с пиропокрытием (a), футеровкой Ta фольгой (b) и импрегнированием поверхности иридием (c).

Fig. 4.6. Vaporization spectra for 10 µg In in a pyrocoated (a), Ta-lined (b) and Ir-impregnated (c) graphite tube furnaces.

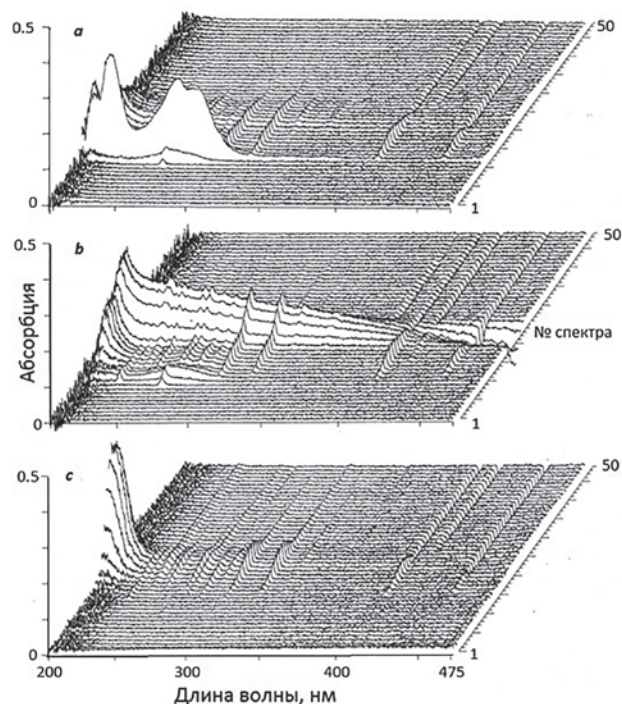


Рис. 4.7. Спектры паров 5 мкг In в печи с пиропокрытием в присутствии 5 (a) и 10 (b) мкг Pd, а также в печи, импрегнированной Ir, в присутствии 25 мкг Pd (c).

Fig. 4.7. Vapor spectra of 5 µg In in a pyrocoated furnace in the presence of 5 (a) and 10 (b) µg Pd, and in the Ir-impregnated tube in the presence of 25 µg Pd (c).

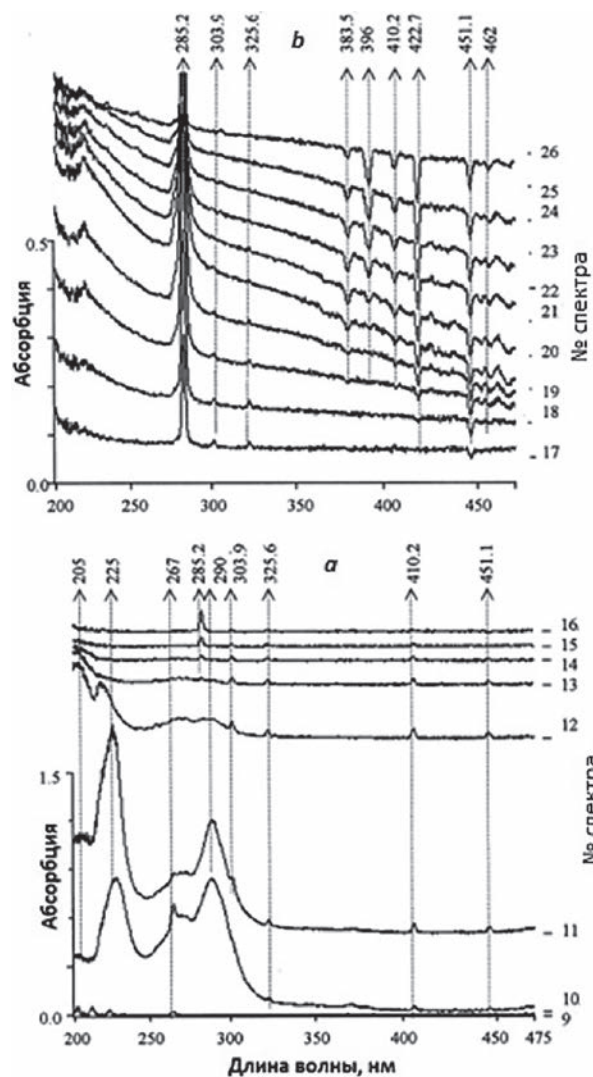


Рис. 4.8. Спектры паров 10 мкг In в графитовой печи с пиропокрытием в присутствии 50 мкг Mg в виде нитрата: номера спектров: а – 9-16 и б – 17-26.

Fig. 4.8. Spectra, observed during the vaporization of 10 µg In in a pyrocoated tube furnace in the presence of 50 µg Mg as nitrate: spectra numbers: а – 9-16 and б – 17-26.

товой печи с пиропокрытием (рис. 4.7, а и б), а также в аналогичной печи, импрегнированной иридием, в присутствии 25 мкг Pd (c).

При эквивалентном количестве In и Pd температура начала реакции взаимодействия с графитом выше для Pd, чем для оксида индия. Поэтому рост температуры атомизатора сопровождается последовательным появлением сначала спектральных полос оксида, а затем атомных линий In и полосы димера (рис. 4.7, а). Увеличение количества Pd в печи приводит к радикальному уменьшению интенсивности полос газообразных оксидов и далее сопровождается появлением наиболее интенсивных линий Pd 244.8 и 247.6 нм, а также непрерывного спектра, переходящего при длинах волн более 400 нм в эмиссию (рис. 4.7, б). Можно предположить, как и в случае присутствия Ir (рис. 4.6, c), что энергия, выделяемая в процессе восстановления оксида индия, поглощается частицами Pd, что, соответственно, не способствует увеличению потока ис-



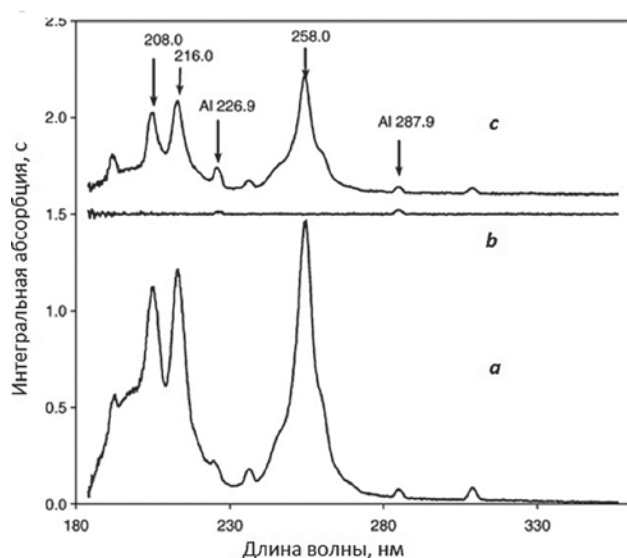


Рис. 4.9. Интегральные спектры поглощения паров 2 мкг алюминия (в виде нитрата) в графитовой (а) и импрегнированных Rh (b и c) печах: b – после 4-5 и c – после 50 отжигов при температуре 2500 °C.

Fig. 4.9. Integrated vapor absorption spectra of 2 µg Al as nitrate in graphite (a) and Rh-impregnated (b, c) furnaces: b – after 4-5 and c – after 50 temperature runs to 2500 °C.

парения. При возрастании температуры печи энергия взаимодействия Pd с графитом вызывает увеличение потока испарения атомов In и Pd и объемную конденсацию частиц Pd. В печи, импрегнированной иридием, эта энергия рассеивается на частицах более тугоплавкого Ir, что полностью устраняет эффект пространственной конденсации Pd и, соответственно, светорассеяние (рис. 4.7, c).

Сходным с Pd образом, но с разной степенью эффективности на атомизацию индия воздействуют Ag, Au, Ni, Co, Cr и Mn [102]. Добавление к Pd модификатору нитрата магния, рекомендованное в работе [192], практически не изменяет спектрального состава паров индия при температуре начала испарения In (рис. 4.8, a). Далее, однако, на фоне возросшего светорассеяния и эмиссии непрерывного спектра практически исчезает полоса 205 нм, отнесенная к димеру  $In_2$ , а в излучении появляются ионные линии In в области 383-396 и 460-468 нм (рис. 4.8, б), что подтверждает повышение температуры в зоне испарения.

Процессы, характерные для оксида In, еще более контрастно выражены при атомизации соединений  $Ga_2O_3$  и  $Al_2O_3$  [103, 281]. При испарении оксида алюминия  $Al_2O_3$  в графитовой печи спектр содержит атомные линии и молекулярные полосы субоксидов  $Al_2O$  с максимумами при 208, 216 и 258 нм (рис. 4.9, a). Эти спектры частично или полностью оказываются подавленными в новых графитовых печах, импрегнированных иридием или родием (рис. 4.9, б). При этом испарение пробы происходит практически без атомизации за счет соединения, не имеющего полос поглощения в области 200-400 нм (вероятнее всего,  $AlO$ ). Постепенное разрушение пирографитового слоя вокруг частиц Ir или Rh (см. рис. 3.7) при повторении температурных циклов постепен-

но восстанавливает спектр Al и  $Al_2O$ , причем температура появления спектра в этом случае уменьшается по сравнению с новой пиропечью за счет появления избытка углерода в зоне реакции.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что для увеличения степени атомизации элементов, имеющих летучие оксиды, необходимо ингибировать развитие реакции взаимодействия компонент пробы с углеродом путем рассеяния выделяемого тепла на частицах менее летучего модификатора. С другой стороны, испарение труднолетучих составляющих пробы может быть стимулировано за счет энергии взаимодействия самого модификатора с графитом при достаточно высокой температуре. Исходя из этого принципа, наиболее универсальными модификаторами могут служить тугоплавкие металлы платиновой группы, взаимодействующие с углеродом при высокой температуре, или устойчивые в твердой фазе оксиды.

## 4.2. Галоидные соединения

**Щелочные металлы.** Испарение с поверхности пироуглерода галоидных солей щелочных металлов от Li до Cs происходит без заметной диссоциации. Спектры поглощения, представляющие собой широкие диффузные полосы, усложняются и сдвигаются в длинноволновую область для соединений от F до I. Температура появления спектров уменьшается от фторидов к иодидам (рис. 4.10).

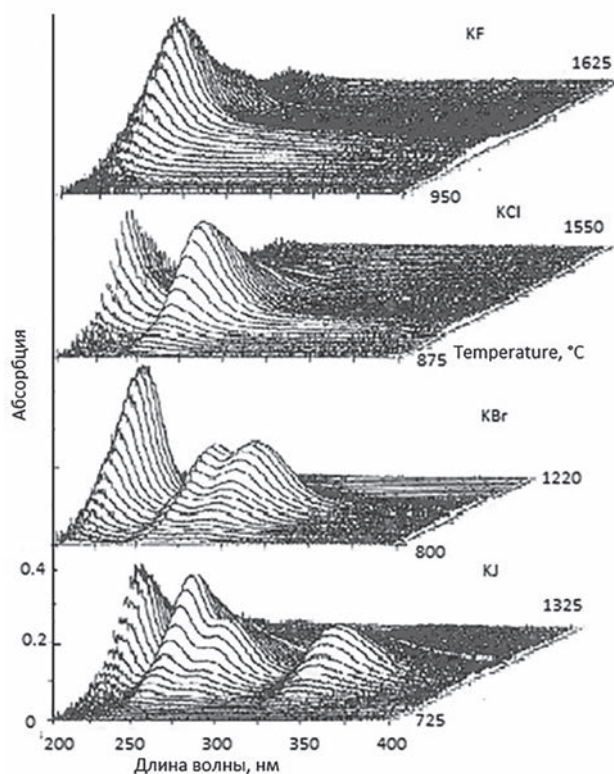


Рис. 4.10. Спектры поглощения паров галоидных солей калия в графитовой печи с пиропокрытием: KF – 500, KCl, KBr, KI – 100 мкг.

Fig. 4.10. Vapor absorption spectra of potassium halides in a pyrocoated graphite furnace: KF – 500, KCl, KBr, KI – 100 µg.

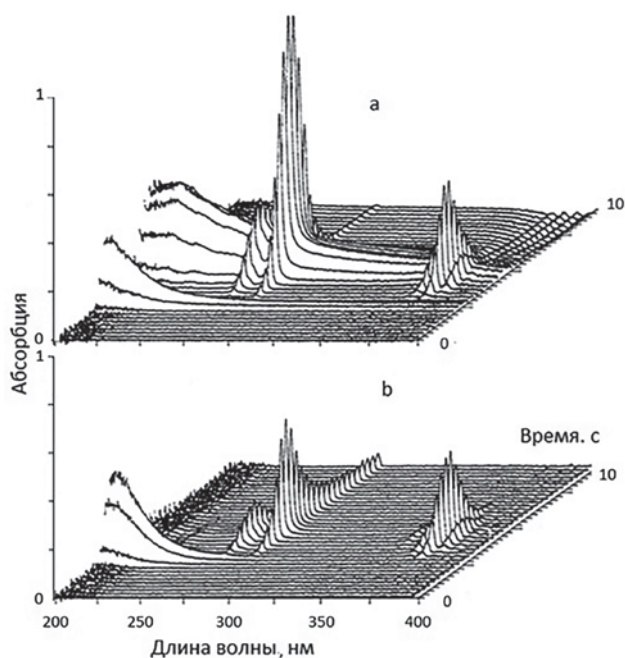


Рис. 4.11. Спектры поглощения 200 мкг сухого остатка водного раствора  $\text{MgCl}_2$  в графитовой печи с пиропокрытием (a) и Ta футеровкой внутренней поверхности (b).

Fig. 4.11. Vapor absorption spectra of dry residue of  $\text{MgCl}_2$  in water: in the pyrocoated (a) and Ta-lined tube furnace (b).

При испарении галоидов щелочных металлов в печи с графитовым фильтром (рис. 3.5, з) при медленном нагреве происходит ступенеобразное поступление молекулярного пара в зону поглощения, связанное с образованием в процессе транспорта паров через графит межслойных соединений различной стехиометрии, предположительно  $(\text{Me}\Gamma)_\text{n}$ . При этом количество ступеней и их протяженность зависят от сорта графита [295].

**Щелочноземельные металлы.** При исследовании хлорида Mg в графитовой печи [97, 101] наблюдали последовательное появление широкой полосы поглощения с максимумом при 210 нм (приблизительно при 900 °C), отнесенной к дихлориду  $\text{MgCl}_2$ , и, при дальнейшем повышении температуры до 1300-1600 °C, двух систем молекулярного поглощения  $\text{MgCl}$  (266, 269, 273 нм и 369, 376, 382 нм). Одновременно с молекулярным спектром  $\text{MgCl}$  появлялось поглощение на линии Mg 285.21 нм и сплошной спектр светорассеяния (рис. 4.11, a). Поведение и структура спектров соответствовала процессу одновременного испарения  $\text{MgCl}$  и Mg при экзотермическом взаимодействии  $\text{MgO}$  с углеродом. Источником компонентов реакции служила смесь  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ , образующаяся при нагревании в сухом остатке водного раствора  $\text{MgCl}_2$  в результате гидролиза и декомпозиции соединения  $\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  [88]. В печи, футерованной танталом атомизация магния происходила при более высокой температуре за счет термической диссоциации  $\text{MgO}$  (рис. 4.11, b).

Эффект гидролиза в спектрах хлоридов щелочноземельных металлов особенно контрастно проявлялся при испарении сухого остатка раствора  $\text{BeCl}_2$  в печи

с пиропокрытием [101] (рис. 4.12, a). В этом случае соответствующий 3D спектр повторял особенности спектра испарения  $\text{BeO}$  [99]. Устранение из дозируемой пробы кристаллизационной воды, путем приготовления суспензии в хлороформе, полностью меняло структуру спектра: широкая полоса дихлорида с максимумом при 247 нм доминировала при температурах 400-700 °C, а при повышении температуры группа полос молекул  $\text{BeCl}$  проявлялась сначала в абсорбции, а затем в эмиссии (рис. 4.12, b). Сходный спектр наблюдали и для суспензии  $\text{BeCl}_2$  в хлороформе при испарении в печи, футерованной танталом (c).

В спектрах хлоридов Ca, Sr и Ba, введенных в печь с пиропокрытием в виде водных растворов, упомянутых для Be признаков гидролиза не обнаруживалось, однако спектры, полученные в графитовой печи с пиропокрытием и с Ta- футеровкой существенно отличались. При испарении с графитовой подложки спектры появлялись при температурах 700-1000 °C одновременно в виде широкой полосы с максимумом при 229-234 нм и групп дискретных полос, принадлежащих моноклоридам в области 276-291, 301-328 и 368-402 нм для Ca; 327-345 и 390-412 нм для Sr и 354-370 нм для Ba (см. Приложение A2); в футерованной печи спектры моноклоридов проявлялись только в эмиссии и, соответственно, при большей температуре. Пример 3D спектров хлорида Ca приведен на рис 4.13. Можно

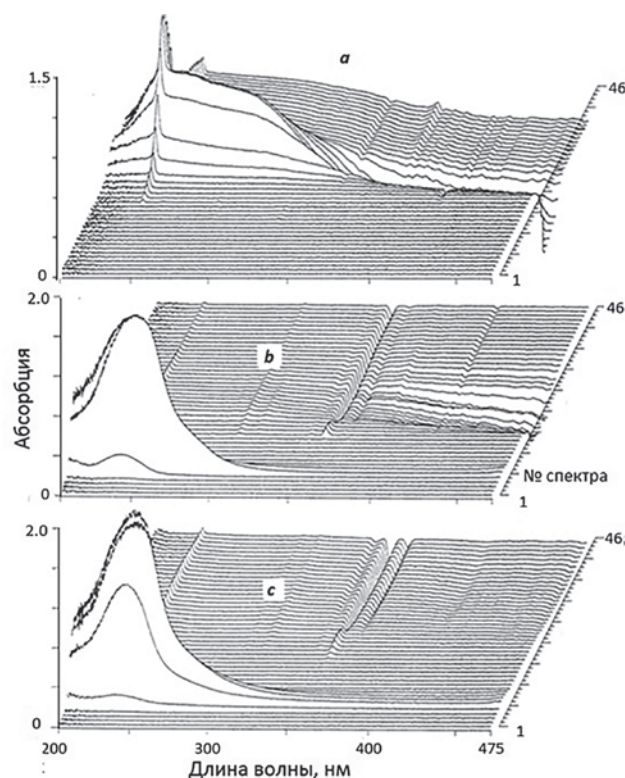


Рис. 4.12. Спектры поглощения паров 100 мкг Be в виде  $\text{BeCl}_2$ : а – водный раствор, b, c – суспензия в хлороформе; a, b – печь с пиропокрытием, c – с Ta- футеровкой внутренней поверхности.

Fig. 4.12. Vapor absorption spectra of 100  $\mu\text{g}$  Be as  $\text{BeCl}_2$ : a – water solution; b, c – slurry in chloroform; a, b – pyrocoated and c – Ta-lined tube furnace.



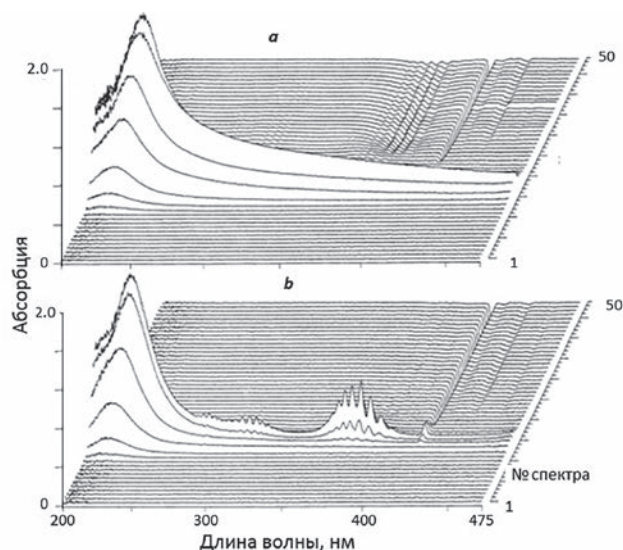


Рис. 4.13. Спектры паров 100 мкг Са в виде сухого остатка водного раствора  $\text{CaCl}_2$ : в графитовой печи, футерованной танталом (а), и в печи с пиропокрытием (б).

Fig. 4.13. Vapor absorption spectra of 100 µg Ca as dry residue of  $\text{CaCl}_2$  in water: in the Ta-lined (a) and pyrocoated (b) graphite tube furnace.

предположить, что относительное увеличение потока молекул монохлорида в объем печи происходит при взаимодействии дихлорида с углеродом.

В отличие от хлоридов, спектры атомизации суспензий фторидов щелочноземельных металлов в интервале длин волн 200–475 нм [100] не содержат признаков наличия дифторидов (кроме Be). Примеры 3D спектров при атомизации  $\text{MgF}_2$  приведены на рис. 4.14. Характерные для монофторидов группы полос, наиболее интенсивных в области 300–400 нм, проявляются одновременно с атомными линиями. В графитовой печи спектры фторидов наблюдаются одновременно со спектрами рассеяния и эмиссии (см. Приложение А2). Меньшая интенсивность рассеяния для  $\text{MgF}_2$  в толуоле (рис. 4.14, а в сравнении с рис. 4.14, б), допускает предположение об адсорбции кислорода и частичном окислении исходных соединений при приготовлении порошков и суспензий. В печи, импрегнированной Ir, спектры рассеяния и эмиссии отсутствуют.

**Al, Ga, In, Tl.** В графитовых печах в атмосфере аргона эффект гидролиза хлоридов In, Ga и Tl в растворах проявляется в последовательном появлении и суперпозиции спектров ди- и монохлоридов  $\text{MeCl}_2$ ,  $\text{MeCl}$ , субоксидов  $\text{Me}_2\text{O}$  и атомных линий металлов, (см. пример для In на рис. 4.15 и 4.16 [103]).

Работы Диттриха по определению неметаллов с помощью молекулярных спектров положили начало новому приложению техники АА спектрометрии [73, 88]. Соответственно, были исследованы возможности формирования спектров двухатомных молекул за счет реакций исследуемого вещества, содержащего галоиды, с определенным металлом-донором, непосредственно в атомизаторе. При последовательном HR-CS ET AAS определении неметаллов использовали полосы двухатомных молекул, наблюдаемые в пламенах [61–66]. Было пока-

зано, что наиболее эффективными донорами при определении фтора и хлора являются, соответственно, Ga и Al [88]. Некоторого увеличения чувствительности определения фтора, по сравнению с данными [88], по полосе GaF (211.25 нм) и хлора по полосе AlCl (261.42 нм) добились за счет применения печи с платформой, импрегнированной цирконием и использования магния и стронция, соответственно, в качестве модификаторов [296]. При этом было отмечено, что увеличение количества конденсированного углерода в зоне испарения влияет на соотношение интенсивностей полос моно- и дихлоридов. Можно предположить, что удельный вклад каждой из составляющих спектра зависит от количества хлора, адсорбируемого графитом. Соответственно, доля монохлорида в общем спектре увеличивается в графитовой печи без пиропокрытия (рис. 4.16).

Приведенные примеры показывают, что неконтролируемые химические процессы затрудняют интерпретацию результатов определения галоидов. Обсуждая возможности предложенного метода, Диттрих отмечал, что для устранения сопутствующих химических и спектральных помех целесообразна предварительная подготовка пробы с отделением матрицы и градуировка результатов методом добавок [88].

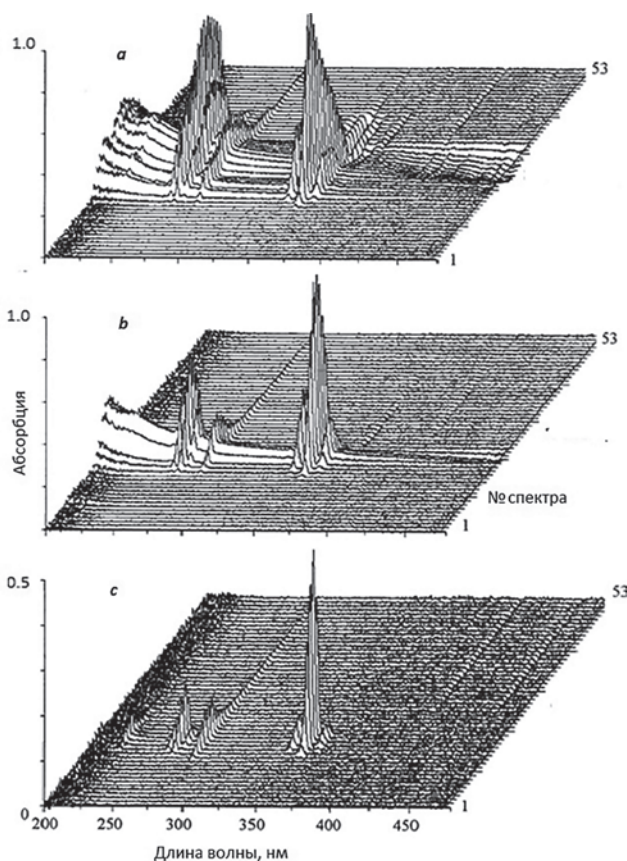


Рис. 4.14. Спектры поглощения паров 100 мкг Mg в виде суспензии  $\text{MgF}_2$ : в водной среде (а, с), и в толуоле (б). а, б – печь с пиропокрытием, с – печь, импрегнированная иридием.

Fig. 4.14. Vapor absorption spectra of 100 µg Mg as  $\text{MgF}_2$  slurry in water (a, c) and in toluene (b): a, b – pyrocoated and c – Ir-impregnated tube furnace.



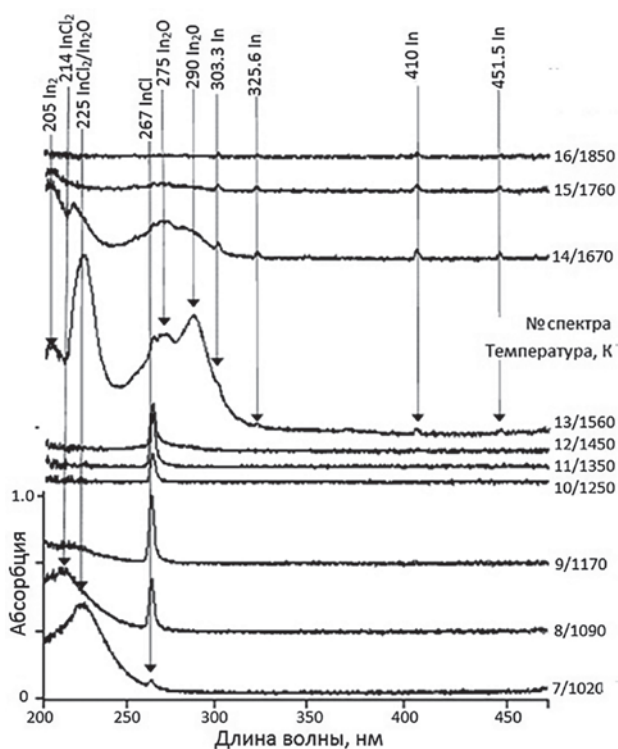


Рис. 4.15. Спектры поглощения при испарении 10 мкг In из водного раствора хлорида индия в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. 4.15. Vapor absorption spectra of 10 µg In as dry residue of In chloride water solution in the pyrocoated tube

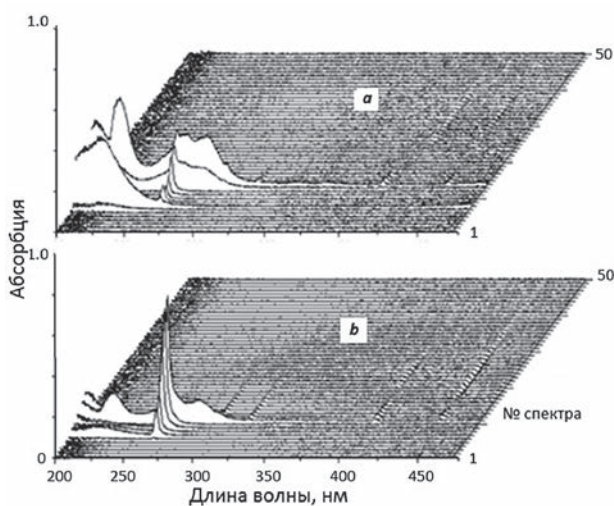


Рис. 4.16. Спектры паров 10 мкг In, введенного в атомизатор в виде водного раствора хлорида: печь с пиропокрытием (a) и без пиропокрытия (b).

Fig. 4.16. Vapor absorption spectra of 10 µg In as dry residue of In chloride in water in the pyrocoated (a) and non-coated (b) tube furnace.

### 4.3. Соединения серы

Наиболее сложную структуру спектров наблюдали при испарении серы и ее соединений (серной кислоты, сульфидов и сульфатов) в графитовых печах с пиропокрытием и печах с графитовым фильтром. Примеры эволюции спектров сульфата  $\text{CaSO}_4$  и сульфида  $\text{NaS}$  [104-105] приведены на рис. 4.17 и 4.18.

Спектры некоторых других соединений приведены в Приложении А3. Для всех химических соединений с ростом температуры характерно последовательное появление и эволюция в диапазонах 260-300 нм и 190-210 нм структурированных и диффузных спектров, вероятнее всего принадлежащих молекулам  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}/\text{SO}_2/\text{SO}_3$ , а также  $\text{CS}$ . Удельный вклад составляющих спектра зависит от типа атомизатора, металла и его соединения с серой, способа дозирования (раствор, суспензия) и температурной программы. Печи с фильтром позволяют более контрастно выделить спектры, обязанные своим происхождением взаимодействию пробы с графитом. Для всех исследованных соединений характерно взаимодействие с углеродом, предположительно с образованием межслойных сера-графит соединений и молекул  $\text{CS}$  с характерной структурой полос поглощения в диапазоне 250-270 нм. При этом, наиболее высокотемпературным является спектр 190-210 нм, наблюдаемый в печи с пиропокрытием для некоторых, а в печи с графитовым фильтром – при атомизации всех соединений серы, за исключением  $\text{HgS}$  (см. Приложение А3).

Приведение разных соединений серы к единой форме за счет высокотемпературной фильтрации через

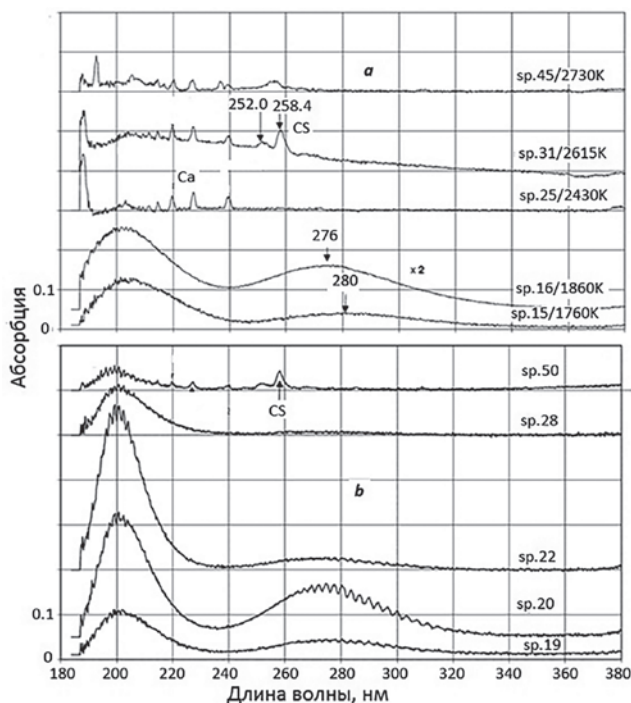


Рис. 4.17. Спектры поглощения паров 10 мкг  $\text{CaSO}_4$  (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (a) и печи с графитовым фильтром (b).

Fig. 4.17. Vapor absorption spectra of 10 µg of  $\text{CaSO}_4$  (as slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

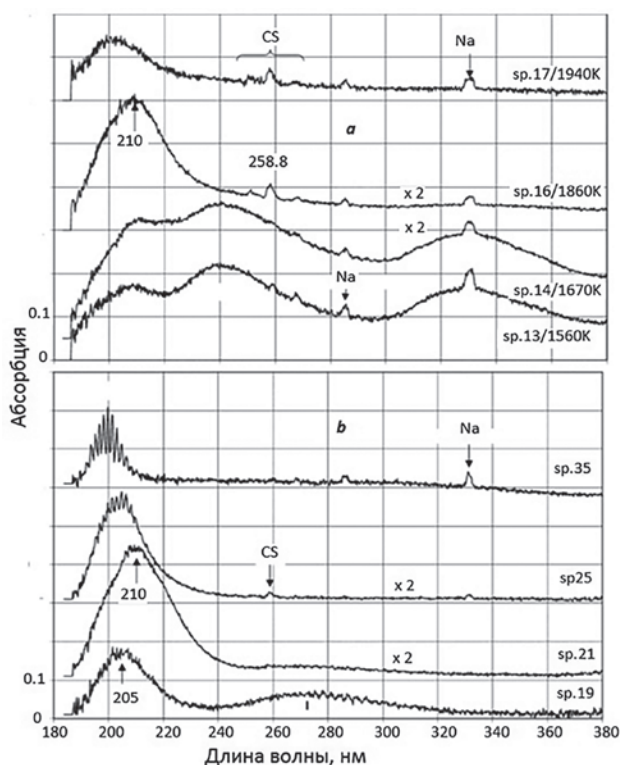


Рис. 4.18. Спектры поглощения паров 1 мкг сульфида натрия NaS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).

Fig. 4.18. Vapor absorption spectra of 1  $\mu\text{g}$  NaS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

графит позволило использовать этот метод модификации при одновременном определении содержания серы (по спектру 190-210 нм) и других элементов в углях [161, 163].

## 5. Алгоритмы расчетов

Обзор средств измерений атомной абсорбции и процессов атомизации в главах 1-3 показывает, что некоторые из теоретических положений (1.13)-(1.16) при многоэлементном анализе с источником непрерывного спектра не реализуются. Широкий диапазон концентраций элементов в реальных пробах и существенные различия в чувствительности резонансных линий обуславливают вариации атомной абсорбции в пределах участков линейной и нелинейной зависимости от содержания паров в зоне поглощения (рис. 1.3). Химические свойства самих элементов и анализируемых веществ для большинства атомизаторов определяют температуру испарения и, соответственно, скорость переноса паров через зону поглощения. Для устранения указанных ограничений требуется модификация алгоритма расчета градуировочных графиков

### 5.1. Зависимость абсорбции от концентрации атомного пара

При допущении постоянства скорости массопереноса  $v(t)$  в (1.5) кривизна градуировочного графика  $\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$  для центра инструментального контура линии поглощения зависит от амплитуды и формы сигнала. В качестве примера на рис 5.1 приведены

регистраграммы сигналов атомной абсорбции серебра  $A^F(\lambda_0, t)$  (а), полученные с помощью HR-CS ET AAS спектрометра и трех разных атомизаторов, а также соответствующие градуировочные графики (б), измеренные в широком диапазоне концентраций [17]. Для каждой из трех печей при больших величинах абсорбции кривизна градуировочного графика зависит от особенностей сигналов. В то же время, при малых сигналах градуировочные графики линейны; их наклон соответствует чувствительности определения с тем или иным атомизатором.

Помимо увеличения спектрального разрешения прибора и выбора атомизатора, создающего максимальную плотность паров, возможность расширения диапазона определения за счет малых сигналов определяется яркостью и стабильностью CS источника, а также характеристиками фотопремника. Для повышения верхней границы диапазона линейности градуировочных графиков при последовательном HR-CS ET AAS анализе с CCD регистрацией контуров линий было предложено комбинировать измерение абсорбции в центре,  $A^F(\lambda_0, t)$ , и на крыле инструментального контура линии поглощения  $A^F(\lambda_0 \pm \Delta, t)$  [84]. По сути метод предполагал построение

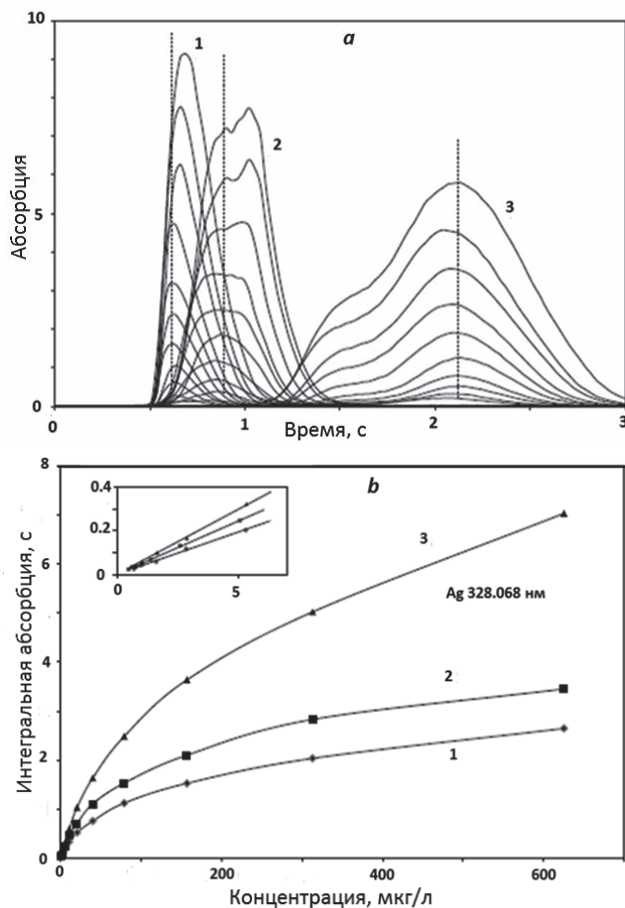


Рис 5.1. Сигналы абсорбции Ag (а) и соответствующие градуировочные графики (б) для разных атомизаторов HR-CS ET AAS спектрометра: 1 – печь, рис. 2.6, а; 2 – та же печь с платформой и 3 – с графитовым фильтром, рис.2.6, б.

Fig. 5.1. Absorption signals (a) and respective calibration graphs (b) for Ag determination with HR-CS ET AAS spectrometer using various atomizers: 1 – furnace, Fig. 2.6, a; 2 – the same furnace with a platform; 3 – filter furnace, Fig. 2.6, b.

серии градуировочных графиков для разных точек контуров линий каждого определяемого элемента. Фактически, тот же самый метод применяли в многоканальном приборе с периодическим сканированием линий поглощения (рис. 2.1), где в расчетах абсорбции использовали величины интенсивности излучения в разных точках контура линии, соответствующие определенным фазам модуляции [39].

Принимая во внимание известную зависимость  $S(t) \cong N_{M(g)}(t)$  и  $S(t) \cong [N_{M(g)}(t)]^{0.5}$  для малых и больших концентраций атомного пара в поглощающем слое, Харнли с соавторами предложили аппроксимировать калибровочный график  $\int_0^\infty A^F(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$  уравнением гиперболы  $Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0$ , где коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  одинаковы для разных элементов, а коэффициент  $F$  специфичен [55, 56]. При этом неявно предполагалось, что градуировочный график отражает свойства функции  $S(t)$ , то есть характер испарения элемента в функции от времени сохраняется независимо от массы и состава пробы, что противоречит данным, представленным на рис. 5.1.

Для устранения зависимости калибровочного графика  $\int_0^\infty A^F(\lambda, t) dt = f(N_0)$  от формы сигнала необходимо, прежде всего, линеаризовать функцию  $A^F(\lambda, t) = f(N_{M(g)}(t))$ . С этой целью для линий поглощения, искаженных за счет резонансного переизлучения в полости печи (1.12), был предложен простой алгоритм преобразования треугольного контура в трапециевидный [17], позволяющий найти единую для малых и больших концентраций атомного пара функцию:

$$A^{F*}(\lambda_0) = F(\lambda_0) \cdot S^*(t), \quad (5.1)$$

где

$$S^*(t) = \{S(t) - 0.5 \cdot [S(t) - (S(t) + C_1)^2 / (4 \cdot C_1)] \cdot [1 + \text{Sign}(S(t) - C_1)]\}, \quad (5.2)$$

$C_1 = A_{\text{lim}}(\lambda_0) \cdot \delta\lambda_A$  – постоянная, характерная для определенной спектральной линии и оптической схемы и  $\text{Sign}$  – функция равная 1 или -1 в зависимости от знака аргумента. При малой абсорбции ( $S(t) < C_1$ ),  $N_{M(g)}(t) \propto A^F(\lambda, t)$ , независимо от  $C_1$ . При высокой концентрации атомного пара  $S(t) \gg C_1$ , тогда  $N_{M(g)}(t) \propto [A^F(\lambda, t)]^2$ .

Еще одним источником искажения зависимости  $A^{F*}(\lambda_0) = f(N_M)$  при больших концентрациях атомного пара является рассеяние излучения в спектральном приборе [8]. При полном поглощении излучения в центре инструментального контура предельная амплитуда измеряемой абсорбции зависит от величины и спектрального распределения рассеяния. Согласно модели [17], дополнительная линеаризация калибровочного графика может быть достигнута за счет функции

$$A^{F**}(\lambda_0) = F(\lambda) \cdot S^{**}(t), \quad (5.3)$$

где

$$S^{**}(t) = \{S^*(t) - 0.5 \cdot [S^*(t) - (S^*(t) + C_2)^2 / (4 \cdot C_2)] \cdot [1 + \text{Sign}(S^*(t) - C_2)]\}, \quad (5.4)$$

и  $C_2$  – постоянная, характерная для используемого прибора и (вероятно) области спектра.

Поскольку контур линии поглощения в модели [17] представлен в упрощенном виде, а спектральное распре-

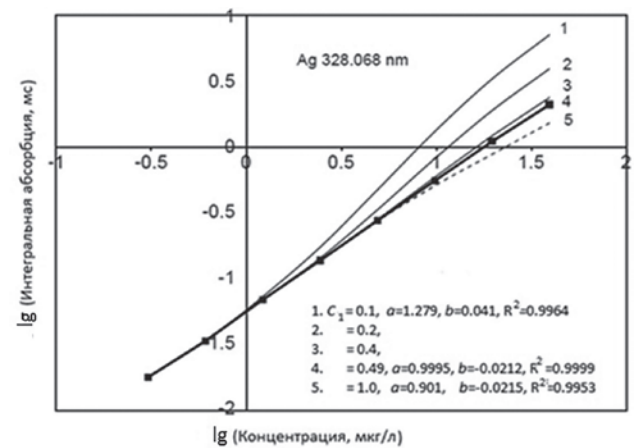


Рис. 5.2. Линеаризация градуировочного графика для определения Ag в печи с платформой: оптимизация параметра  $C_1$  из уравнения (5.2): 1-5 – выбранный параметр, коэффициенты уравнения линейной регрессии  $\lg(M) = a \cdot \lg(f^*(\lambda_0, t)dt) + b$  и коэффициент корреляции  $R^2$ .

Fig. 5.2. Linearization of the calibration graph for Ag determination in the platform furnace: optimization of parameter  $C_1$  from Eqn. (5.2): 1-5 – selected parameter, coefficients of linear regression  $\lg(M) = a \cdot \lg(f^*(\lambda_0, t)dt) + b$  and correlation coefficient  $R^2$ .

деление рассеяния в приборе по длинам волн неизвестно, величины  $C_1$  и  $C_2$  в [17] находили методом последовательных приближений до наилучшего совпадения градуировочного графика  $\int A^{F**}(\lambda_0, t) dt = f(N_0)$  с линейной аппроксимацией  $\lg(N_0) = a \cdot \lg(\int A^{F**}(\lambda_0, t) dt) + b$ .

Результат применения корректирующего алгоритма (5.2) для Ag в печи с платформой показан на рис 5.2, кривая 4: при выборе  $C_1 = 0.49$  пм аппроксимация с высокой точностью описывается линейной функцией. В данном случае линеаризация (5.2) расширяет диапазон определения серебра в печи с платформой в 4 раза. Применение аппроксимации (5.4), где  $C_2 = 3.4$  пм позволяет дополнительно расширить диапазон определения до 125 раз. Аналогично, диапазон линейности увеличивается от 30 до 200 раз при HR-CS ET AAS определении Cd, Cu, Fe, Mn и Pb с разными атомизаторами. Предполагается, что алгоритм линеаризации может быть введен в программное обеспечение прибора с использованием постоянных  $C_1$  и  $C_2$ , найденных для основных аналитических линий и конкретного типа прибора.

Для прибора низкого разрешения, согласно оценке, приведенной в главе 1, весь интервал возможных изменений интегральной по контуру линии абсорбции  $S(t)$  расположен выше точки перегиба графика  $\lg S(t) = f[\lg(N_{M(g)}(t))]$  (рис. 1.2), соответствующей полному поглощению в центре линии. В этом случае построение линеаризованного градуировочного графика по данным измерений абсорбции в центре инструментального контура  $A^F(\lambda_0, t)$  или  $A^F(p_0, n)$  при CCD регистрации упрощается:

$$N_0 \propto 1/\tau \cdot \int A^{F*}(\lambda_0, t) dt \cong 1/\tau \cdot \int [A^F(\lambda_0, t)]^2 dt. \quad (5.5)$$

Нижняя граница линеаризованного градуировочного графика определяется возможностью атомизатора обеспечить высокую плотность атомного пара в импульсе испарения. Верхняя граница соответствует



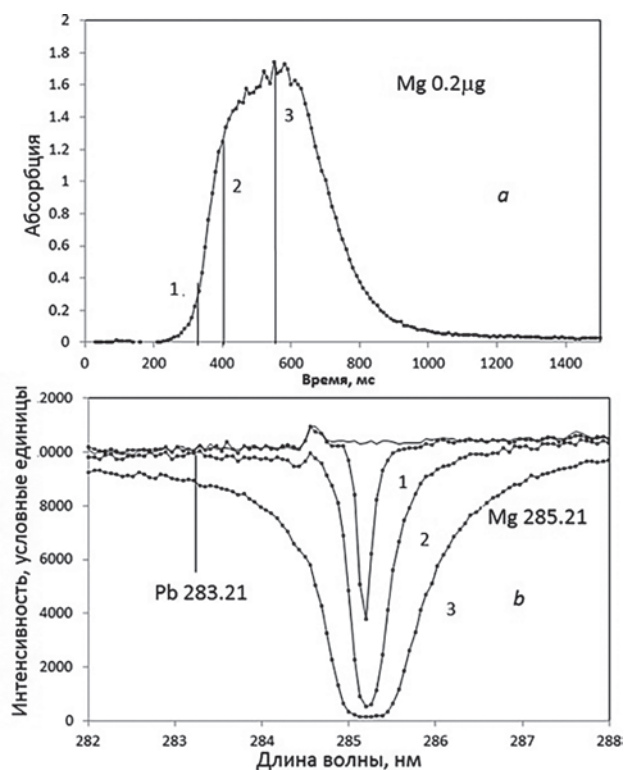


Рис. 5.3. Сигнал абсорбции при атомизации 0.2 мкг Mg (а) и контур линии поглощения (b) в моменты времени 1, 2 и 3 при измерениях с прибором низкого разрешения (120 пм).

Fig. 5.3. Transient absorption at the atomization of 0.2 μg Mg (a), and contour of the absorption line in the moments 1, 2 and 3 (b) for the low-resolution (120 pm) spectral instrument.

полному поглощению в центре инструментального контура прибора. Это положение иллюстрируют диаграммы поглощения излучения в спектрометре Ocean Optics ( $\delta\lambda_F = 120$  пм) на линии 285.213 нм при атомизации 0.2 мкг Mg (рис. 5.3) в разные моменты времени.

Согласно рис. 5.3, b (кривая 3), вклад резонансного излучения и рассеяния в спектральном приборе в общую интенсивность потока составляет 1.4 %. Соответственно, предельная абсорбция в центре уширенной в приборе линии составляет величину 1.85. При этом дальнейшая коррекция нелинейности калибровочного графика с помощью функции  $S^{**}(t)$  (5.4) смысла не имеет, так как при заданной концентрации атомов Mg крыло линии поглощения Mg 285.213 нм накладывается на резонансную линию Pb 283.206 нм.

## 5.2. Нормализация сигналов

Согласно теории массопереноса (глава 3), результаты измерений сигналов абсорбции становятся инвариантными по отношению к кинетике испарения определяемого элемента при учете скорости транспорта паров (3.11) путем интегрирования функции  $v(t) \cdot S(t)$  или  $v(t) \cdot S^{**}(t)$  (при больших содержаниях паров). Экспериментальное исследование возможности нормализации результатов измерений абсорбции было предпринято в работе [229] на базе HR-CS спектрометра [80] (прототип коммерческого прибора ContrAA600).

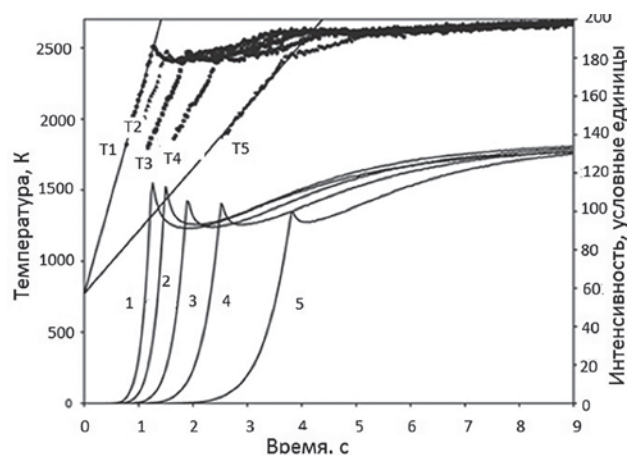


Рис.5.4. Излучение внутренней поверхности печи (рис. 2.6, а) на длине волны 570 нм при подъеме температуры от 773 до 2673 К со скоростью 1500, 1250, 1000, 750 и 500 К с<sup>-1</sup> (1-5), и соответствующие температуры (T1-T5), рассчитанные по формуле (5.6).

Fig. 5.4. Radiation flux from internal surface of the furnace (Fig. 2.6, a) at 570 nm within temperature interval between 773 and 2673 K for heating rates 1500, 1250, 1000, 750 and 500 K s<sup>-1</sup> (1-5), and respective temperatures T1-T5, calculated using Eqn. 5.6.

С этой целью проводили одновременное измерение сигналов атомного поглощения и температуры печи.

С помощью CCD спектрометра Ocean Optics HR2000, сфокусированного через дозировочное отверстие на внутреннюю поверхность печи, одновременно измеряли интенсивность излучения  $I_\lambda(t)$  на длинах волн  $\lambda_1 = 500$  и  $\lambda_2 = 570$  нм для разных скоростей нагрева.

Температуру  $T^s(t)$  рассчитывали на основе формулы Планка для спектрального распределения мощности излучения черного тела,

$$T^s(t) = C_2 \cdot (1/\lambda_1 - 1/\lambda_2) / [\ln(I_{\lambda_1}(t)/I_{\lambda_2}(t)) - 5 \cdot \ln(\lambda_1/\lambda_2)], \quad (5.6)$$

где  $C_2$  – вторая радиационная постоянная,  $1.44 \cdot 10^{-2}$  м·К. Результаты измерений и расчетов при разных номинальных скоростях нагрева показаны на рис. 5.4.

Соответственно, рассчитывали скорости массопереноса по упрощенной формуле (3.7) для стадии атомизации в режиме «газ-стоп»

$$v(T^s) = 8 \cdot D_T / L^f + r \cdot g \cdot L^f \cdot dT^s / dt, \quad (5.7)$$

где параметр  $r$  отражает вклад конвекции в скорость транспорта. Оптимальное значение  $r$  для печей заданной конфигурации (рис. 2.6, а) находили, сопоставляя величины нормализованной интегральной абсорбции (3.11), при вариации темпа нагрева печей. При измерениях в трех печах и задании  $r = 0.2$  интегральные значения (3.17) для Ag при различных скоростях нагрева отличались не более чем на 3 %.

Реальную ситуацию изменения скорости испарения элементов за счет химических свойств или массы пробы моделировали путем введения в анализируемые растворы химических модификаторов в виде нитратов Pd и Mg. Воздействие Pd на атомизацию таллия показано на рис. 5.5. Замедление испарения Tl в присутствии

менее летучей основы сопровождается значительным (до 30 %) уменьшением интегральной абсорбции. При нормализации сигналов по скорости массопереноса (3.5) с использованием коэффициентов диффузии из табл. 3.1 величины интегральной абсорбции без Pd и в присутствии Pd практически совпадают.

Аналогичным образом ведет себя свинец. Однако, в этом случае, без применения модификаторов норма-

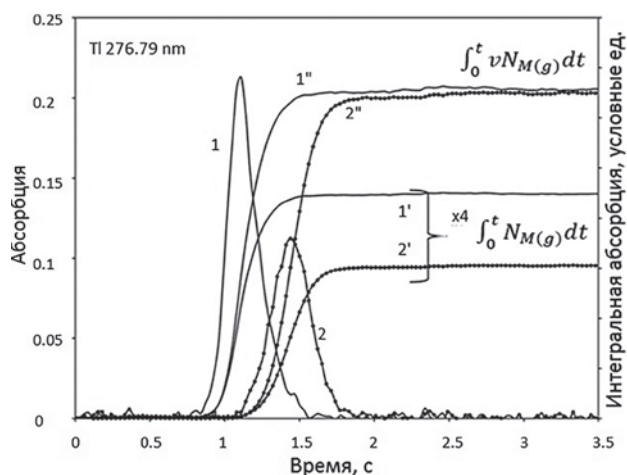


Рис. 5.5. Сигналы атомной абсорбции 0.3 нг Tl в печи (рис. 2.6) при отсутствии (1) и присутствии (2) 500 мкг Pd, а также соответствующие значения интегральной абсорбции (1' и 2') и нормализованной интегральной абсорбции (1'' и 2'') при номинальной скорости подъема температуры 1000 K/c.

Fig. 5.5. Atomic absorption signals for 0.3 ng Tl in the atomizer (Fig. 2.6) in the absence (1) and presence (2) of 500  $\mu$ g Pd; respective integrated absorbance (1' and 2') and normalized integrated absorbance (1'' and 2'') obtained with heating rate 1000 K/s.

лизованная интегральная абсорбция оказывается заниженной за счет неполноты атомизации (кривая 1'' относительно 2'' и 3'') (рис. 5.6). Сравнительно небольшой сдвиг сигнала свинца к высоким температурам при испарении в присутствии MgO сопровождается увеличением степени атомизации за счет экзотермической реакции модификатора с подложкой.

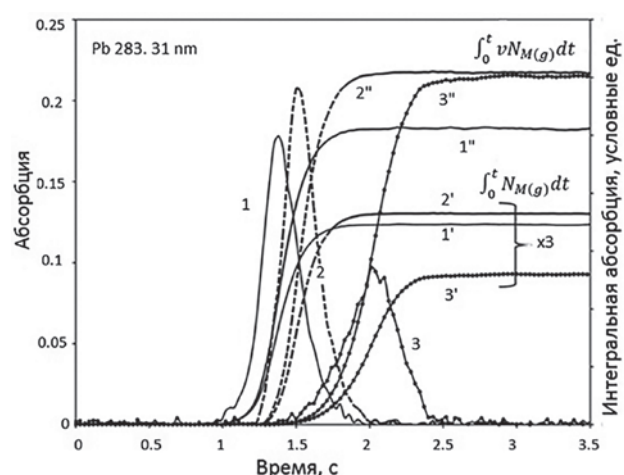


Рис. 5.6. Сигналы атомной абсорбции 0.3 нг Pb без модификатора (1) и в присутствии 300 мкг MgO (2) или 500 мкг Pd (3), соответствующие величины интегральной абсорбции (1'–3') и нормализованной интегральной абсорбции (1''–3'') при номинальной скорости подъема температуры 1000 K/c.

Fig. 5.6. Atomic absorption signals for 0.3 ng Pb without (1) and with modifiers 300  $\mu$ g MgO (2) or 500  $\mu$ g Pd (3); respective integrated absorbance (1'–3') and normalized integrated absorbance (1''–3'') obtained with nominal heating rate 1000 K/c.

## Часть 2. Одновременное определение элементов

### 6. Экспериментальная установка и процедура анализа

Согласно требованиям, обозначенным в уравнениях (1.13) - (1.16) при одновременном определении элементов должны быть обеспечены полнота атомизации, постоянство скорости массопереноса через зону поглощения, коррекция спектральных помех и пропорциональная зависимость атомной абсорбции от концентрации паров определяемых элементов. Предполагается, что решение этих задач гарантирует линейность градуировочных графиков в широком диапазоне определяемых концентраций, независимо от состава и содержания основного вещества в пробе, а для определенного типа спектрометра и атомизатора – постоянство градуировки по определяемым элементам. Описание технических средств и результатов исследований, данное в предыдущих главах, очерчивает круг конкретных проблем и возможных подходов к их решению. В данном разделе рассмотрен один из возможных вариантов методологии одновременного определения элементов, реализованный в работах [107-110].

Прототипом спектрометра для одновременного многоэлементного АА определения послужила установка для исследования молекулярных спектров, на базе спектрометров Ocean Optics с CCD линейкой из 1024 пикселей. Усовершенствованный прибор был построен на базе малогабаритного спектрометра Ocean Optics HR-4000. Дифракционная решетка 1200 штр/мм и входная спектральная щель 5 мкм определяли ширину инструментального контура прибора  $\delta\lambda_F \approx 120$  пм в диапазоне длин волн 195-410 нм. Линейный CCD детектор (3648 пикселей) обеспечивал измерение интенсивности излучения источника непрерывного спектра, с минимальным временем опроса линейки 4 мс. Комбинация дейтериевой

и ксеноновой малой мощности (75 Вт) ламп (Hamamatsu L2174 и L9519, соответственно) позволяла использовать для измерений поглощения излучения практически весь спектральный диапазон прибора (рис. 6.1).

Конструкция и работа в многоэлементном спектрометре атомизатора с миниатюрной трубчатой печью для анализа растворов, а также с печью, оснащенной графитовым фильтром для анализа угольных суспензий, описаны ранее [108, 163]. В данном разделе перспективы методологии обсуждаются на примере использования коммерческих графитовых печей Varian Partitioned (SF, секционная печь) или Varian Omega (PF, печь с платформой) длиной 28 и внутренним диаметром 5 мм (рис. 2.3, с и d). Основные эксперименты были выполнены с SF печью, для которой температура газа в зоне поглощения соответствовала температуре стенки; PF печь использовали для подтверждения полноты атомизации.

Жидкие пробы объемом 20 мкл вводили в печи и подвергали термообработке. Программа нагрева печей включала стадии сушки раствора, пиролиза при температуре 500 °С, атомизации и очистки. На стадии атомизации осуществляли нагрев от 500 до 2600 °С с максимально возможной для выбранной печи скоростью и стабилизацией конечной температуры за 2-4 с.

Сбор спектральных данных в виде .txt файлов проводили с помощью штатной программы Spectra Suite спектрометра, а все расчеты и визуализацию спектров поглощения – на базе программ Excel и Origin. Результатом каждого измерения являлась матрица данных  $I(p, n)$ , где  $p$  и  $n$  – номера пикселя и опроса детектора, соответствующие усредненным в интервалах 55 пм и 10 мс длинам волн и промежуткам времени, соответственно, для 200 спектров. Для расчетов абсорбции паров пробы (1.3)

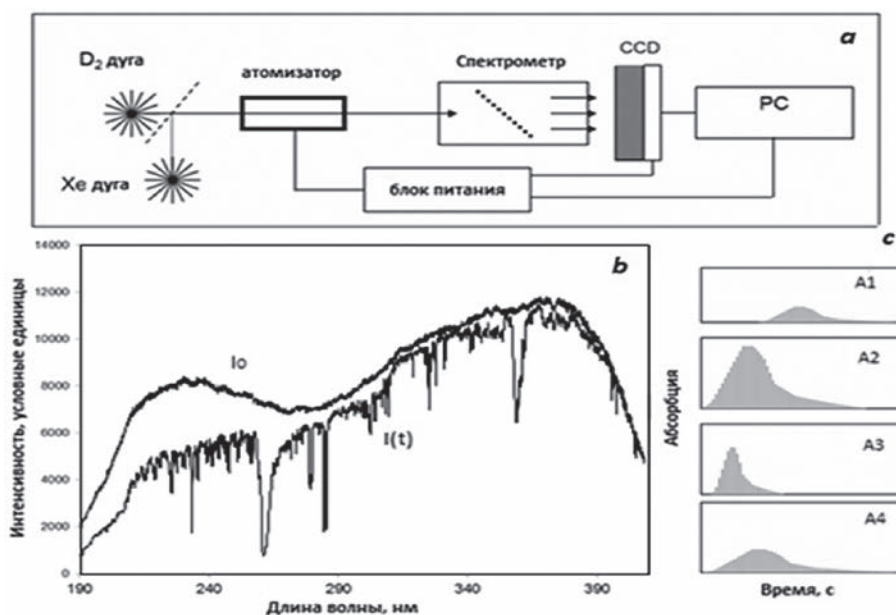


Рис. 6.1. LR- CS ETAA спектрометр для одновременного многоэлементного определения: *a* – блок-схема; *b* – спектр комбинированного источника сплошного спектра до и после поглощения; *c* – сигналы абсорбции.

Fig. 6.1. LR- CS ETAA spectrometer for simultaneous multi-element determination: *a* – flowchart; *b* – spectrum of the combined radiation source before and after absorption; *c* – absorption signals.



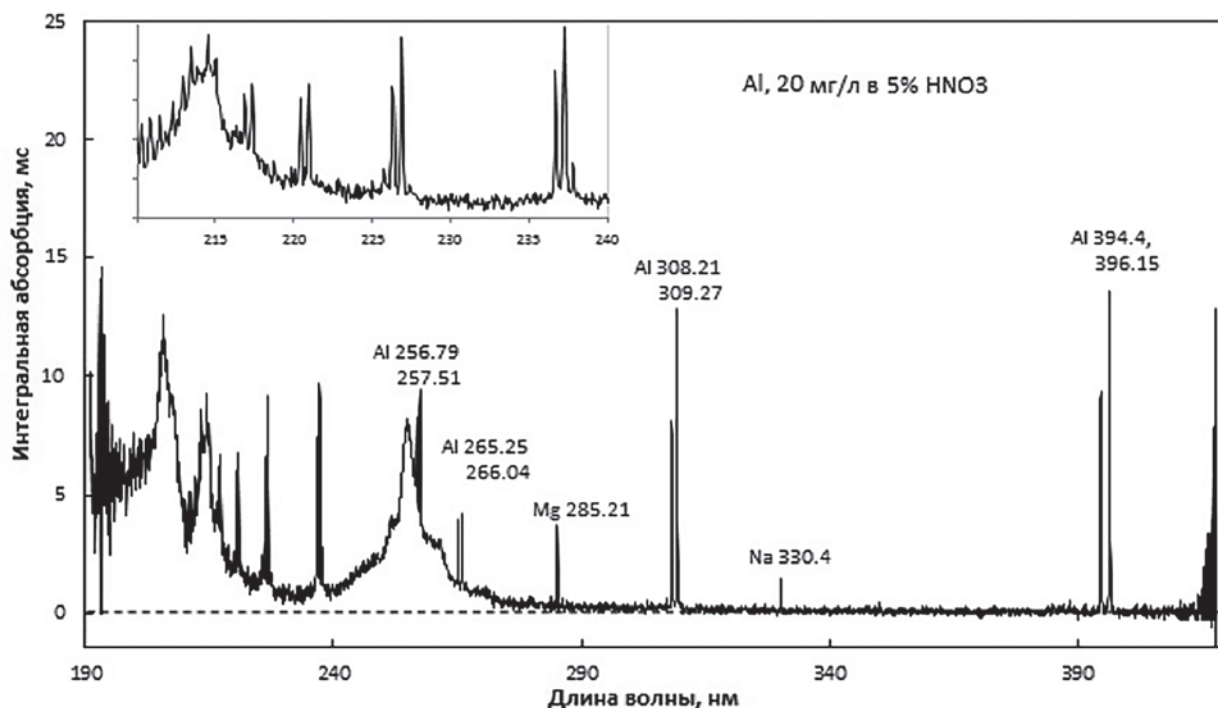


Рис. 6.2. Интегральный спектр поглощения паров сухого остатка нитрата алюминия в графитовой печи.

Fig. 6.2. Integrated absorption spectrum of Al nitrate dry residue in a graphite furnace.

$$\bar{A}_v(p, n) = \lg [I_0(p, n) / I(p, n)], \quad (6.1)$$

использовали значения  $I_0(p, n)$ , зарегистрированные в холостом опыте без нагрева или с нагревом печи, непосредственно перед измерением  $I(p, n)$ . Алгоритм первичной обработки сигналов включал расчет абсорбции  $\bar{A}_v(p, n)$  для каждого CCD элемента и представление этих данных в виде матрицы, состоящей из 3600·200 ячеек.

Визуализация данных матрицы в виде спектров  $\bar{A}_v(p, n)$  для  $n$ -ного опроса CCD линейки, или  $\sum_n \bar{A}_v(p, n)$  для полного периода времени испарения, а также сигналов  $\bar{A}_v(p_0, n)$  для выбранной линии позволяла проводить оценку спектрального распределения помех, эффективности атомизаторов, температурных программ и мето-

дик пробоподготовки. Пример визуализации интегрального спектра при атомизации раствора, содержащего 20 мг/л Al в 5%  $\text{HNO}_3$  приведен на рис. 6.2. Сигналы абсорбции на линии Al 309.27 нм для разных концентраций металла в растворе приведены на рис. 6.3 вместе с установочными данными температурной программы на стадии атомизации.

Дальнейшая обработка данных включала выделение атомных спектров  $A(p, n)$  на фоне спектральных помех, линеаризацию функции атомного поглощения  $A(p, n) = f(N_{\text{M(g)}})$  и интегрирование линеаризованной функции  $A^*(p, n) \propto N_{\text{M(g)}}$  в пределах инструментального контура  $p_0 \pm w$

$$Q(n) = \sum_{p_0-w}^{p_0+w} A^*(p, n), \quad (6.2)$$

и по времени,

$$Q = \sum_0^n Q(n), \quad (6.3)$$

а также нормализацию интегральных значений по скорости массопереноса

$$Q^* = \sum_0^n Q(n) \cdot v(n). \quad (6.4)$$

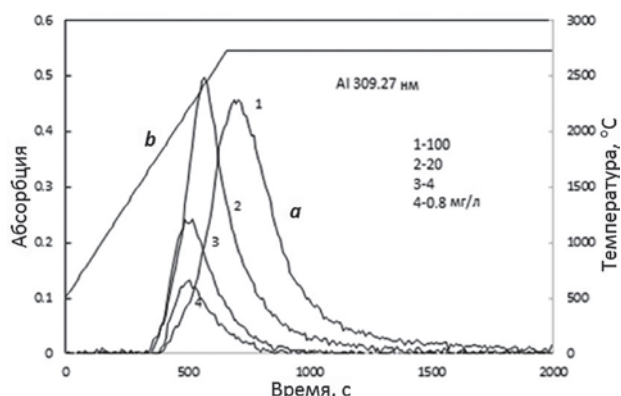


Рис. 6.3. Сигналы атомной абсорбции алюминия (a) из растворов 100; 20; 4 и 0.8 мг/л Al (1-4) и диаграмма температурной программы на стадии атомизации (b).

Fig. 6.3. Atomic absorption signals for Al (a) from 100; 20; 4 and 0.8 mg/l Al solutions (1-4) and the diagram of temperature setting at the atomization stage (b).

Экспериментальную проверку теории проводили путем сравнения градуировочных графиков, полученных при анализе одно- и многоэлементных растворов в широком диапазоне концентраций. В целях предотвращения возможных эффектов “памяти” атомизатора, растворы анализировали последовательно от меньших концентраций к большим. Усредненные данные для двух параллельных определений в каждой серии проб представляли в виде точек на графике  $\lg Q = f(\lg N_0)$ . Практические проблемы обработки спектральных данных и градуировки результатов обсуждаются в следующих разделах.

В экспериментах использовали стандартные растворы содержащие по 29 металлов: Spectrapure Standards (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) и Perkin-Elmer Pure Plus (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn) с концентрацией, соответственно, 100 и 10 мг/л каждого элемента в 5 %  $\text{HNO}_3$ , а также растворы 20 металлов: Spectrascan (Al, B, Ca, Co, Cr3, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr) с концентрацией 50 мг/л каждого элемента в 15 % растворе  $\text{HCl}$ , содержащем также следы  $\text{HF}$ . Для построения градуировочных графиков в широком интервале концентраций использовали наборы растворов, полученных последовательным пятикратным разбавлением исходных проб в 5 % растворе  $\text{HNO}_3$ .

Соответствующие серии, включающие головные и разбавленные растворы, обозначены в тексте как М1, М2 и М3. При идентификации линий поглощения и градуировке данных, использовали также наборы одноэлементных стандартных растворов (Merk и Spectrascan) в 5 %  $\text{HNO}_3$ , обозначенные в тексте символом элемента. Палладий в растворах 100 и 20 мг/л использовали в экспериментах по химической модификации проб и при термометрических измерениях.

## 7. Диапазон измерений

Нижний предел измерений абсорбции определяется дробовым шумом прибора, зависящем от характеристик детектора и потока  $\text{CS}$  излучения. Типичный спектр флуктуаций абсорбции в холостом опыте  $A^{bl}(p, n)$  (blank) без нагрева печи при однократном опросе  $\text{CCD}$  детектора в течение 10 мс показан на рис. 7.1. При задан-

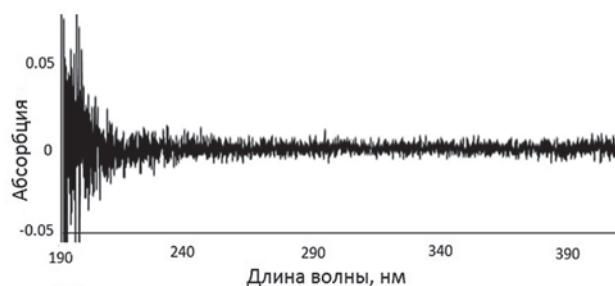


Рис. 7.1. Холостой спектр абсорбции  $A^{bl}(p)$  при однократном опросе  $\text{CCD}$  детектора за 10 мс.

Fig. 7.1. Blank absorption spectrum  $A^{bl}(p)$  for one-time 10 ms  $\text{CCD}$  data acquisition.

ной конфигурации оптической схемы максимальная амплитуда флуктуаций абсорбции, изменяется приблизительно от 0.03 до 0.002 при длинах волн от 200 до 400 нм, соответственно.

Верхняя граница амплитуды измеряемых сигналов для одиночных линий определяется наличием рассеянного света в спектральном приборе. Это положение иллюстрирует трансформация контура линии поглощения  $\text{Mg}$  285.213 нм при атомизации 0.2 мкг  $\text{Mg}$ , сопровождающаяся изменением сигнала абсорбции (рис. 5.3).

Ограничение диапазона определения элементов при высоких концентрациях паров пробы может быть также обусловлено перекрыванием контуров линий поглощения. В качестве примера, иллюстрирующего возможности прибора с точки зрения разрешения линий, на рис. 7.2 приведены интегральные спектры поглощения, полученные при анализе стандартных растворов М1 и М3, а на рис. 7.3 – участки спектров М1, соответ-

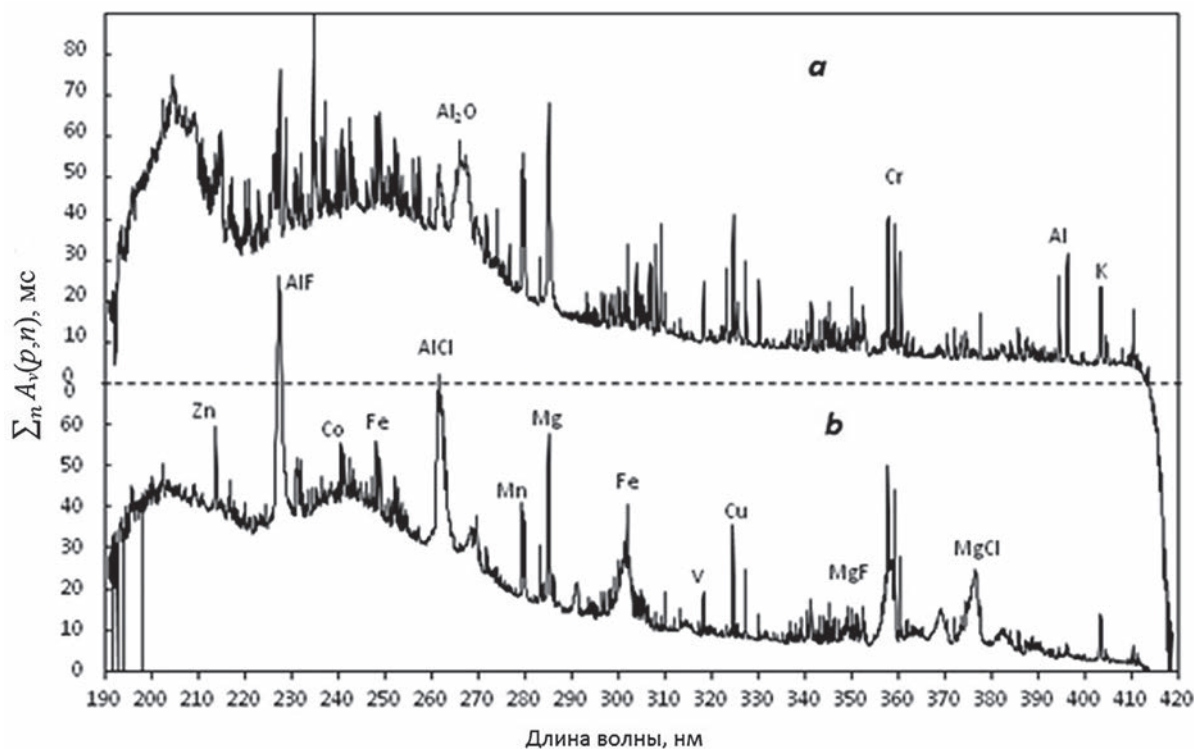


Рис. 7.2. Интегральные спектры поглощения  $\sum A_v(p, n)$  при испарении проб: а – М1 и б – М3, 100 и 50 мг/л, соответственно.

Fig. 7.2. Integrated absorption spectra  $\sum A_v(p, n)$  of sample vapors: а – М1 and б – М3, 100 and 50 mg/L, respectively.

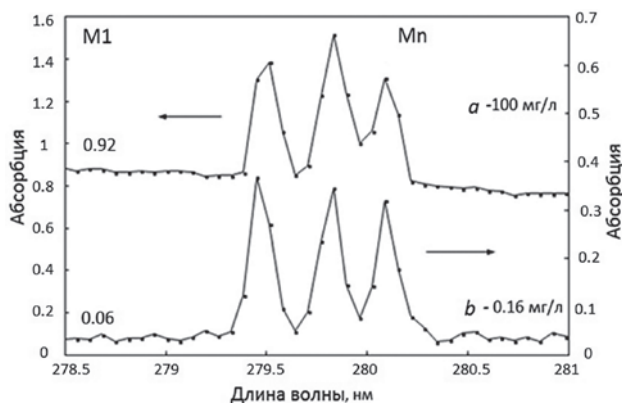


Рис. 7.3. Спектр, соответствующий пику поглощения марганца для растворов серии M1, с концентрацией элементов 100 (a) и 0.16 (b) мг/л.

Fig. 7.3. Mn peak absorption spectra for M1 solutions, 100 (a) and 0.16 (b) mg/L of all elements.

ствующие максимумам поглощения Mn для растворов с концентрациями 100 и 0.16 мг/л, a и b, соответственно.

На приведенных диаграммах атомные линии Mn 279.482, 279.827 и 280.108 нм налагаются на непрерывный спектр поглощения, более интенсивный для концентрированных растворов. Структура атомного спектра в основном сохраняется независимо от концентрации, однако при самых высоких содержаниях наблюдается смещение максимума интенсивности линии Mn 279.482 нм вследствие суперпозиции крыла соседней линии.

Сопоставление спектров для проб M1 и растворов индивидуальных элементов (см. Приложение 4) показывает, что для основных линий поглощения металлов, отстоящих друг от друга более чем на 300 пм, взаимные помехи практически отсутствуют вплоть до концентраций 100 мг/л. Исключения составляют линии Mg 285.21

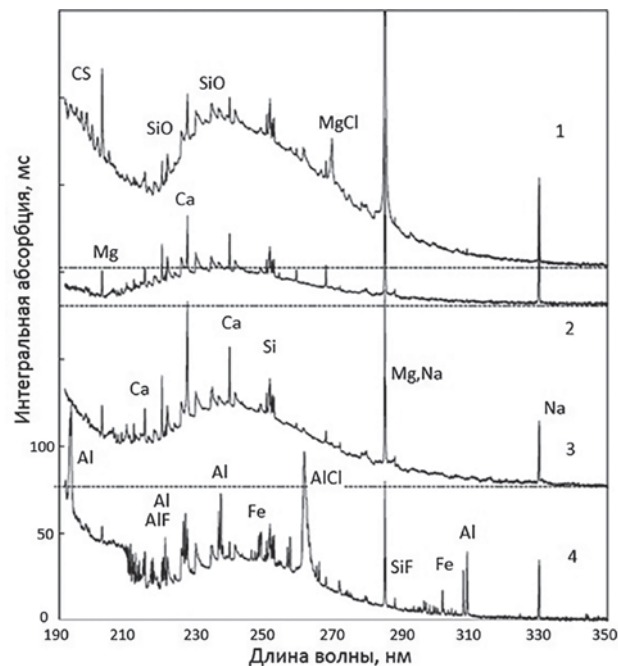


Рис. 7.4. Спектры поглощения четырех образцов грунтовых вод [107].

Fig. 7.4. Absorption spectra of four samples of underground water [107].

и Na 285.28 нм, а при высоких концентрациях – менее чувствительные линии Al 308.22 и Co 308.26, Fe 252.29 и Co 252.14, Ni 341.48 и Co 341.26, Ni 310.16 и Fe 310.26 нм; наличие алюминия в пробе исключает возможность определения мышьяка по резонансной линии As 193.76 нм из-за наложения интенсивной линии Al 193.65 нм.

Помимо нелинейного характера зависимости атомного поглощения от концентрации паров элементов при

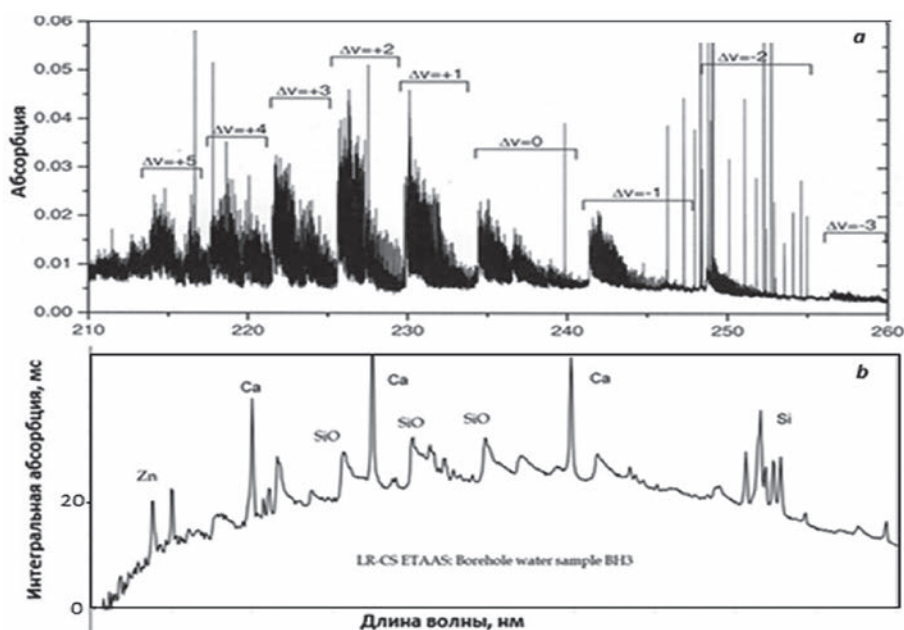


Рис. 7.5. Сопоставление спектров проб донного отложения в пламени с HR-CS AAS спектрометром [8], с.199 (a) и грунтовой воды с LR-CS ETAAS установкой [107] (b).

Fig. 7.5. Comparison of the absorption spectra of river sediment from Ref. [8], p. 199, obtained with the HR-CS flame spectrometer (a), and of underground water - with LR-CS ETAAS setup [107] (b).



измерениях с CS источником, ряд проблем при многоэлементном определении связано с химической природой анализируемой пробы. В частности, наряду с узкими линиями атомной абсорбции наблюдается интенсивное молекулярное поглощение излучения для растворов, содержащих высокие концентрации хлоридов и фторидов металлов (рис. 7.2, б). Присутствие в спектрах поглощения диффузных и структурированных молекулярных полос особенно характерно для природных объектов анализа, например, для образцов грунтовых вод – рис. 7.4.

Низкое разрешение прибора размывает тонкую структуру молекулярных спектров, однако электронные спектры двухатомных молекул, имеющие резкие каны спектральных полос, например, AlF, AlCl, MgF, MgCl, SiF (рис. 7.2, б и 7.4) остаются доминантными. Это положение иллюстрирует рис. 7.5, где приведено сравнение спектров высокого и низкого разрешения молекулярных полос SiO для проб сходной химической природы, из работ [8, 107].

Исходное спектральное распределение интенсивности излучения источника  $I_0(p)$ , проходящего через зону поглощения, при нагреве печи может быть подвержено искажениям, связанным с термическим расширением или излучением стенок печи. Нельзя исключать также появление сигналов «памяти» для тугоплавких и карбидообразующих элементов, прочно внедряющихся в подложку. Диаграмма рис. 7.6, а подтверждает эти положения: При расчете спектрального распределения абсорбции  $A^{bl}(p, n)$  в холостом опыте с использованием спектра источника  $I_0(p)$  без нагрева атомизатора, помимо дробового шума, проявляются систематические отклонения среднего значения флуктуаций абсорбции от нулевой линии, сигналы памяти магния на линии Mg 285.21 нм и молекулярное поглощение на полосе CN с максимумом при 388.5 нм. При аналогичном расчете использование значений  $I_0(p, n)$ , полученных в независимом опыте с нагревом печи, эффективно устраняет систематические ошибки при измерении малых сигналов абсорбции, однако несколько увеличивает статистические флуктуации нулевой линии  $A^{bl}(p, n)$  (рис. 7.6, б).

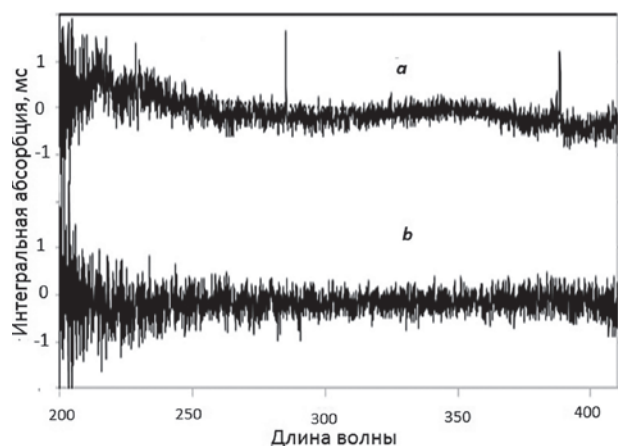


Рис. 7.6. Интегральный спектр флуктуаций абсорбции в холостом опыте  $\sum_n A^{bl}(p, n)$  при измерении  $I_0(p)$  без нагрева (а) и с нагревом печи (б).

Fig. 7.6. Integrated spectrum of blank absorption  $\sum_n A^{bl}(p, n)$  for the measurements of  $I_0(p)$  without (a)- and with (b) heating of the furnace.

Решение отмеченных проблем также включает разработку алгоритма обработки сигналов и усовершенствование приемов пробоподготовки и техники анализа.

## 8. Обработка сигналов

### 8.1. Коррекция неатомного поглощения

Наиболее простой метод коррекции неатомного поглощения, использованный в работах [107-109], состоял в измерении абсорбции в центре  $\bar{A}_v(p_0, n)$  и на крыльях  $\bar{A}_v(p \pm \Delta, n)$  инструментальных контуров атомных линий  $A(p)$ . При этом предполагалось, что величина фона на заданной линии  $Bg(\lambda, t)$  в (1.3), эквивалентна среднему значению  $\bar{A}_v(p+\Delta, n)$  и  $\bar{A}_v(p-\Delta, n)$  на достаточном удалении справа и слева от аналитической линии, то есть

$$A(p_0, n) = \bar{A}_v(p_0, n) - \text{average} [\bar{A}_v(p \pm \Delta, n)], \quad (8.1)$$

где значение  $\Delta$  задано одинаковым (2 или 3) для всех линий независимо от концентрации элемента. Пример коррекции спектральных помех для участка 240-260 нм спектра пробы М1 (рис. 8.1, а), в соответствии с алгоритмом (8.1) при  $\Delta = 3$ , показан на рис. 8.1, б.

Принципиальным достоинством метода расчета (8.1) является независимость результатов от низкочастотных флуктуаций нулевой линии, что особенно важно при измерении малых сигналов абсорбции. На практике, однако, при фиксированных значениях  $\Delta = 2 \div 3$  с увеличением концентрации элементов происходит уменьшение измеряемой величины  $A(p_0, n)$ , относительно теоретически инвариантных значений  $F(p_0) \times S(n)$  (как показано на рис. 8.2 для линии Cu 324.75 нм). Это ограничивает возможности линеаризации функции  $\sum_n A(p_0, n) = f(N_0)$ .

Для одиночных линий увеличение параметра  $\Delta$  (например, для линии Cu), до значений  $\Delta = 7 \div 9$  улучшает корреляцию профилей атомных линий при разных содержаниях элемента в пробе. Однако этот прием не может быть применен для обработки сложных спектров с близко расположенными линиями (см., например, спектр Mn на рис. 7.3).

Для устранения широкополосных спектральных помех и влияния низкочастотных флуктуаций потока излучения на измеряемую абсорбцию при многоэлементном определении также было предложено использовать функцию [110]

$$A(p, n) = \bar{A}_v(p, n) - \{ \text{MIN}[\bar{A}_v(p-\delta, n) : \bar{A}_v(p, n)] + \text{MIN}[\bar{A}_v(p, n) : \bar{A}_v(p+\delta, n)] \} / 2 \quad (8.2) \\ - U \cdot [\text{average}[A'(p-\delta, n) : A'(p+\delta, n)]],$$

где величина помех в интервале длин волн от  $(p - \delta)$  до  $(p + \delta)$  определена средним для минимальных значений абсорбции справа и слева от  $p$  с поправкой на вклад дробового шума  $A'$ .

При стабильном потоке CS излучения спектральное распределение дробового шума легко найти из данных холостого опыта, используя формулу (8.1), где  $\Delta = 1$ ,

$$A'(p, n) = A^{bl}(p, n) - \text{average} [A^{bl}(p \pm 1, n)], \quad (8.3)$$

и коэффициент  $U$  – из условия

$$\sum_p \sum_n A^{bl}(p, n) \rightarrow 0. \quad (8.4)$$

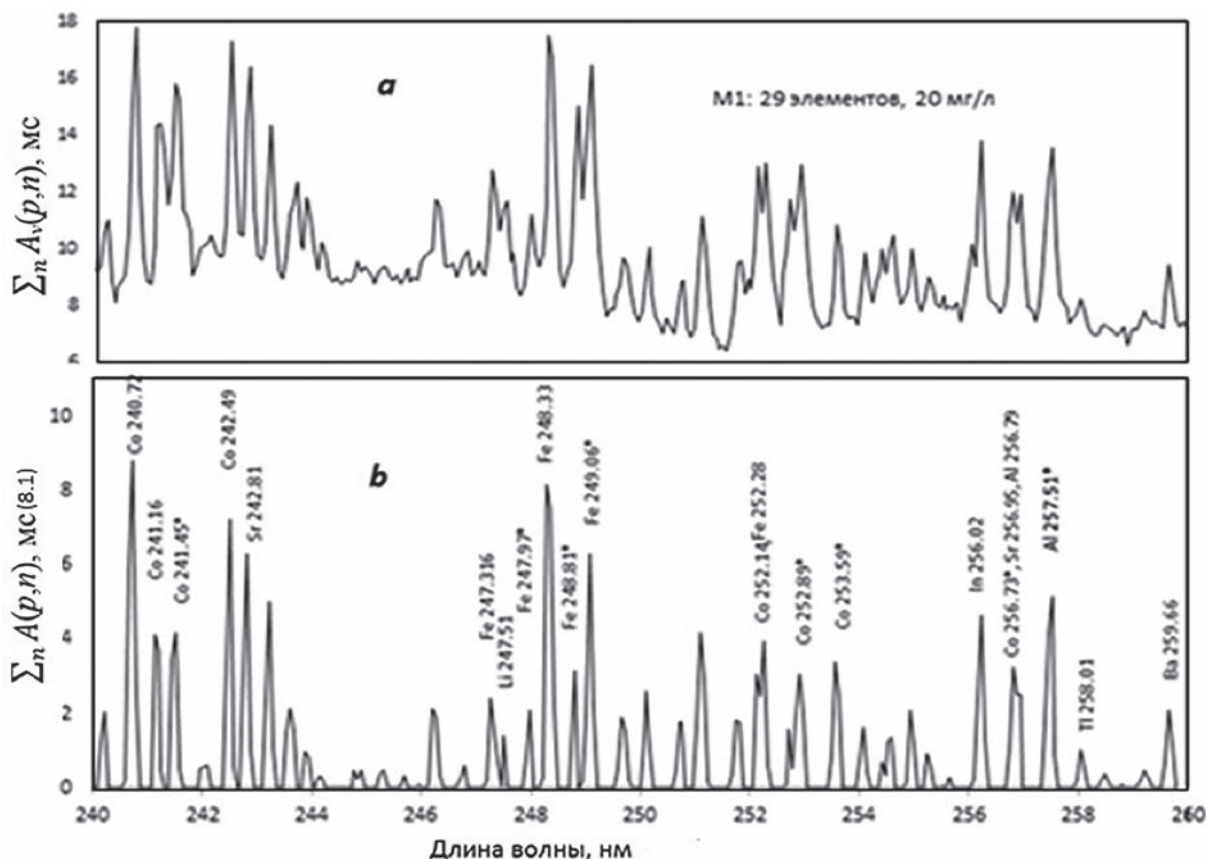


Рис. 8.1. Спектр поглощения паров пробы M1, 20 мкг/л каждого элемента: *a* – без коррекции, *b* – с коррекцией неатомного поглощения по формуле (8.1), где  $\Delta = 3$ .

Fig. 8.1. Vapor absorption spectrum of M1 sample, 20 mg/L of each element: *a* – without BG correction, *b* – with BG correction using algorithm (8.1), where  $\Delta = 3$ .

Пример последовательности расчетов интегральной абсорбции с коррекцией помех при малой концентрации (0.032 мг/л) элементов в растворе M1 приведен на рис. 8.3.

Здесь исходный интегральный спектр пробы M1 содержит атомные линии, дробовой шум и низкочастотные составляющие (*a*). Диаграмма (*b*) представляет собой

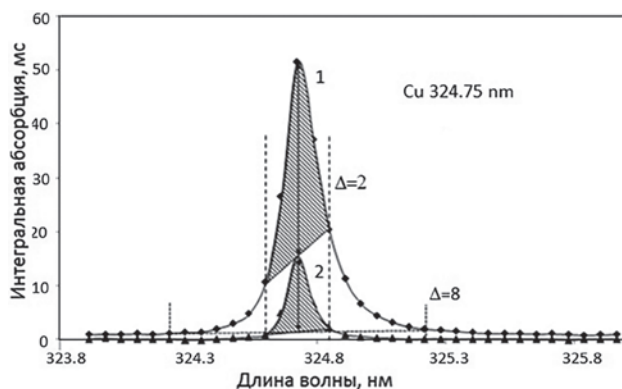


Рис. 8.2. Применение алгоритма коррекции спектральных помех (8.1) к одиночной линии Cu 324.754 нм ( $\Delta = 2$  и 8) при содержаниях меди в анализируемом растворе 200 (1) и 8 (2) мг/л.

Fig. 8.2. Application of the BG correction algorithm (8.1), where  $\Delta = 2$  and 8, for Cu determination in the solutions 200 (1) and 8 (2) mg/L.

сумму спектров низкочастотных помех и абсолютных значений амплитуды дробового шума  $|A'|$  усредненных по интервалу 12 пикселей. Соответствующее спектральное распределение значений  $|A'|$ , характерное для данной оптической схемы, показано на диаграмме (*c*). Результатом коррекции является спектр (*d*), содержащий атомные линии на фоне статистических флуктуаций абсорбции.

При измерениях в рабочем диапазоне концентраций и многокомпонентном спектре пробы (например, рис. 7.2 и 7.4) выбор алгоритма (8.2) и параметра  $\delta = 5-7$  позволяет расчетным путем устранить широкополосные спектральные помехи, сохраняя структуру составляющих атомных спектров и отдельных линий.

Пример коррекции неатомного поглощения в спектрах образцов M1 и M3 (рис. 7.2) показан на рис. 8.4, *a* и *b* для участка длин волн от 220 до 270 нм. Диаграмма 8.4, *b* показывает, что молекулярное поглощение, соответствующее наиболее интенсивным полосам AIF и AICI, полностью не устраняется. Соответственно, наложение остаточного фона полосы AIF на линию Ca 227.54 нм заставляет использовать для определения Ca менее чувствительную линию Ca 239.86 нм.

Также в спектре паров пробы M3 кант полосы MgF (рис. 7.2, *b*) налагается на центральную линию триплета Cr 357.87, 359.35 и 360.53 нм. Соответственно, после коррекции (8.2) наблюдается нехарактерная форма сигнала абсорбции хрома и, соответственно, завышение

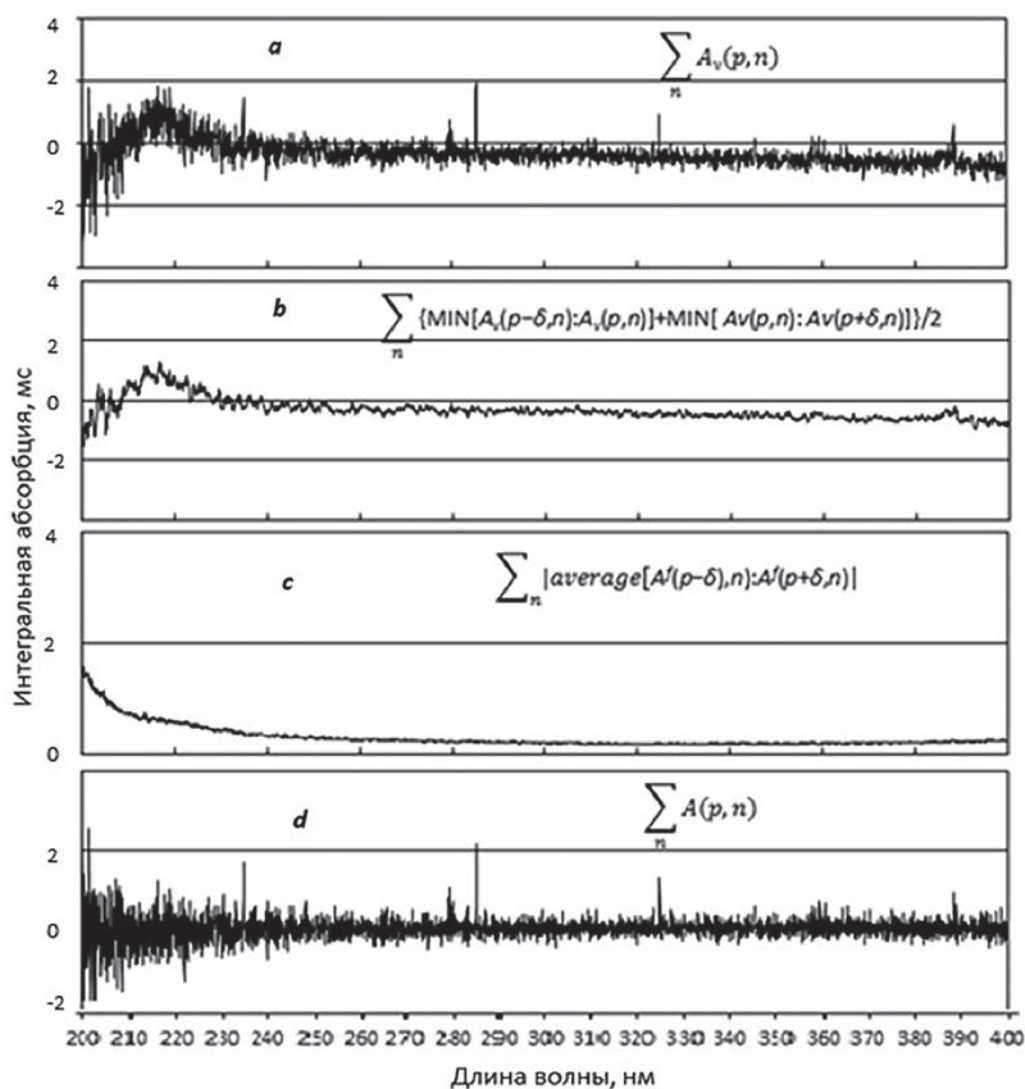


Рис. 8.3. Коррекция спектрального фона при анализе пробы М1 с концентрацией 0.032 мг/л каждого элемента.

Fig. 8.3. Background correction in the analysis of the M1 sample, 0.032 mg/L of each element.

интегральной абсорбции для этой линии в сравнении с аналогичными данными для пробы М1 (рис. 8.5). По-видимому, в этом случае имеет смысл воспользоваться методом коррекции, разработанным Беккер-Россом с коллегами [70-72], с помощью спектров известных газообразных соединений, заранее введенных в память прибора.

## 8.2. Линеаризация градуировочных графиков

При CS AAS анализе характер градуировочных графиков для разных элементов зависит от структуры соответствующих линии поглощения. Однако, при использовании спектрометра низкого разрешения инструментальное уширение в значительной степени нивелирует индивидуальные характеристики линий. Это открывает перспективу разработки единого для всех линий алгоритма линеаризации калибровочных графиков.

В опытах [107] при анализе многоэлементных нитратных растворов использовали методику, основанную на измерении абсорбции  $A(p, n)$  в спектре поглощения

паров пробы в сочетании с коррекцией неатомного поглощения на основе алгоритма (8.1). При этом полагали, согласно (5.4), что для любой точки контура отдельной линии концентрация атомов в газовой фазе в момент  $n$ -ного опроса CCD линейки описывается выражением

$$N_{M(g)}(t) \propto A^*(p, n) \propto [A(p, n)]^2. \quad (8.5)$$

Диаграммы на рис. 8.6 иллюстрируют применение алгоритма (8.5) при определении серебра по линии Ag 328.968 нм.

Соответственно, была продемонстрирована возможность прямого одновременного ET AAS определения более 15 элементов на уровне концентраций от десятков до сотых долей мг/л. Как правило, градуировочные графики для отдельных элементов можно было аппроксимировать в широком интервале концентраций уравнениями первого порядка

$$\lg(\sum_n A^*(p_0, n)) = a \cdot \lg N_0 + b. \quad (8.6)$$

При этом, однако, значения коэффициента  $a$ , характеризующие наклон графиков и, соответственно, сте-



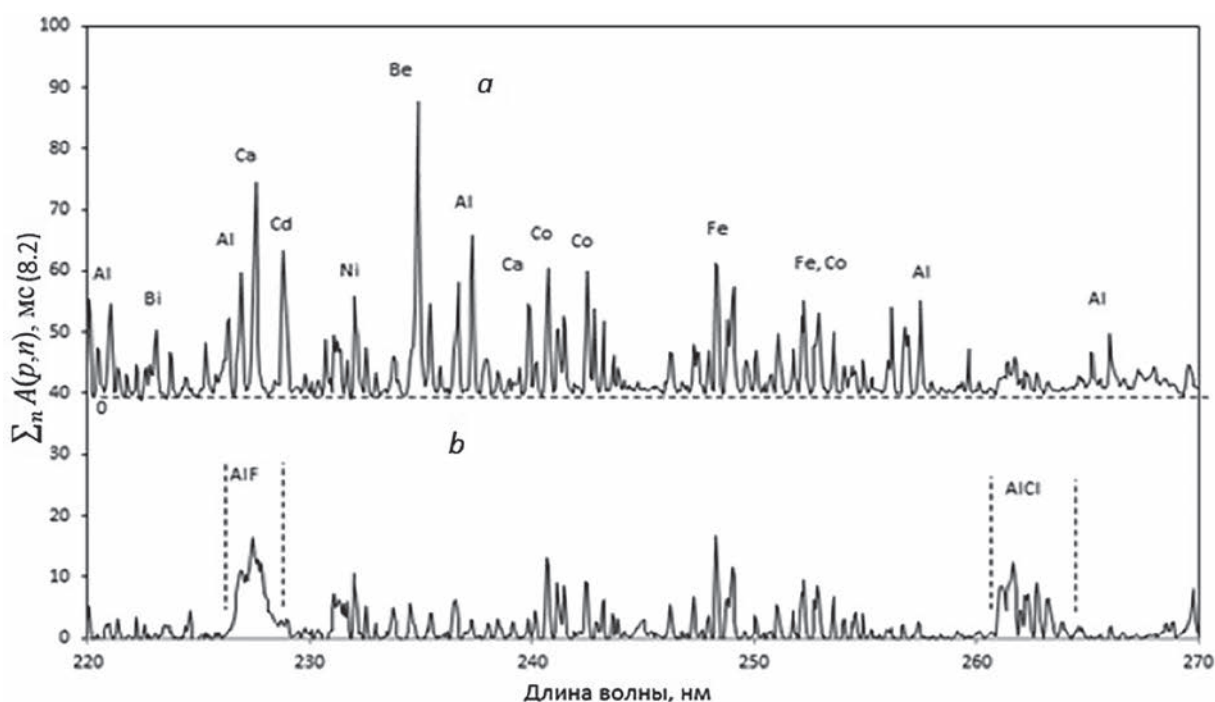


Рис. 8.4. Интегральные спектры  $\Sigma_n A(p,n)$  паров проб М1и М3 (рис. 7.2) после коррекции неатомного поглощения по формуле (8.2)  
Fig. 8.4. Background corrected integrated vapor absorption spectra  $\Sigma_n A(p,n)$  of M1 and M3 samples from Fig.7.2, according to Eqn.(8.2).

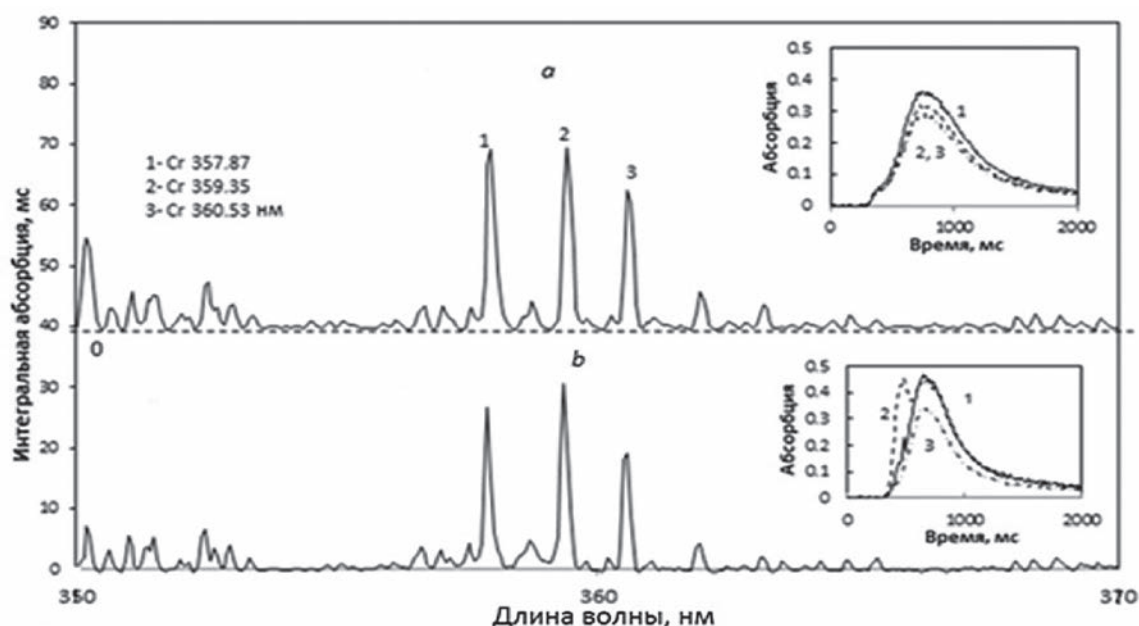


Рис. 8.5. Аналитические линии и сигналы поглощения паров хрома при атомизации проб М1(а) и М3(б) после коррекции неатомного поглощения.

Fig. 8.5. The lines and absorption signals for Cr from the solutions M1(a) and M3(b), after Bg correction.

пень нелинейности функции  $\Sigma_n A^*(p_0, n) = f(N_0)$ , в основном не превышали величин 0.8-0.85 при требуемом для полной линеаризации графика значении  $a = 1$ .

Некоторого расширения диапазона за счет низких концентраций можно было добиться путем повышения отношения сигнала к шуму при замене функции (8.5) на произведение

$$N_{M(g)}(t) \propto A^*(p, n) = [A(p, n)] \cdot [A(p, n+1)], \quad (8.7)$$

в котором близкие по величине сомножители можно рассматривать как данные независимых измерений. Для больших концентраций результаты применения формул (8.5) и (8.7) практически идентичны. Для малых концентраций возможности повышения отношения сигнал/шум за счет соотношения (8.7) показаны на рис. 8.7.

Можно предположить, что нелинейность функции  $\Sigma_n [A(p_0, n)]^2 = f(N_0)$  при многоэлементном определении в работах [106-109] была вызвана искажением инструмен-

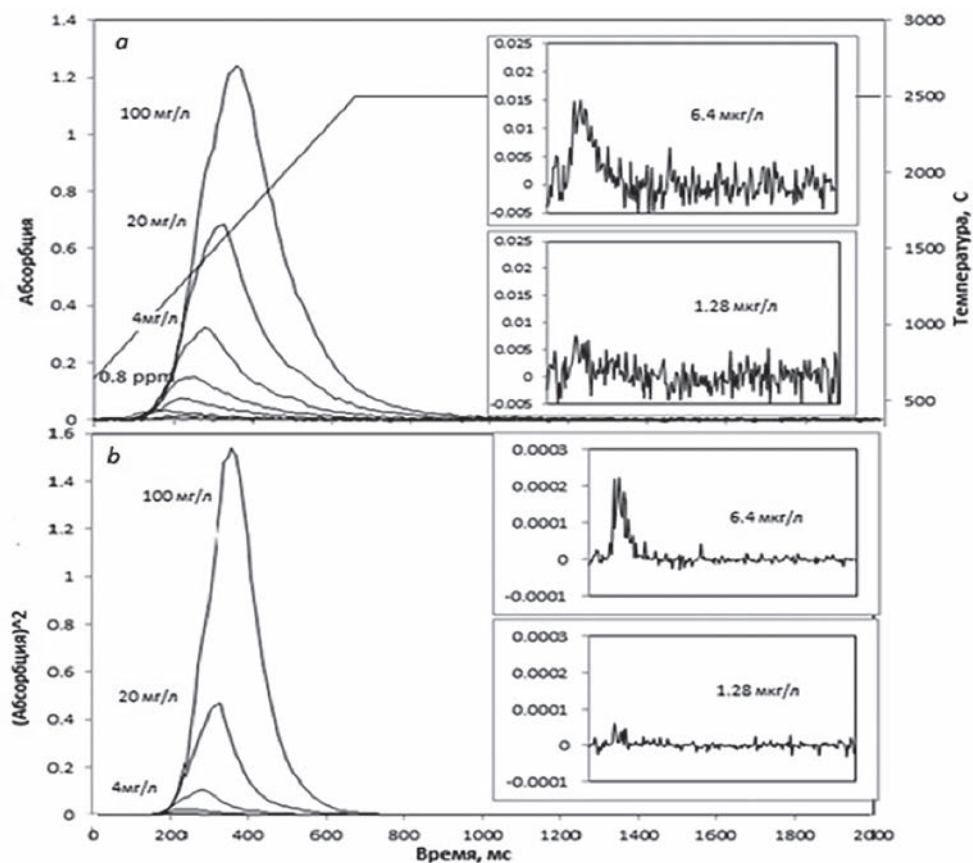


Рис. 8.6. Сигналы атомной абсорбции серебра до и после линейаризации функции  $A(p_0, n) = f(N_{M(g)})$ , (a) и (b), соответственно.  
Fig. 8.6. Ag atomic absorption before (a) and after (b) linearization of function  $A(p_0, n) = f(N_{M(g)})$

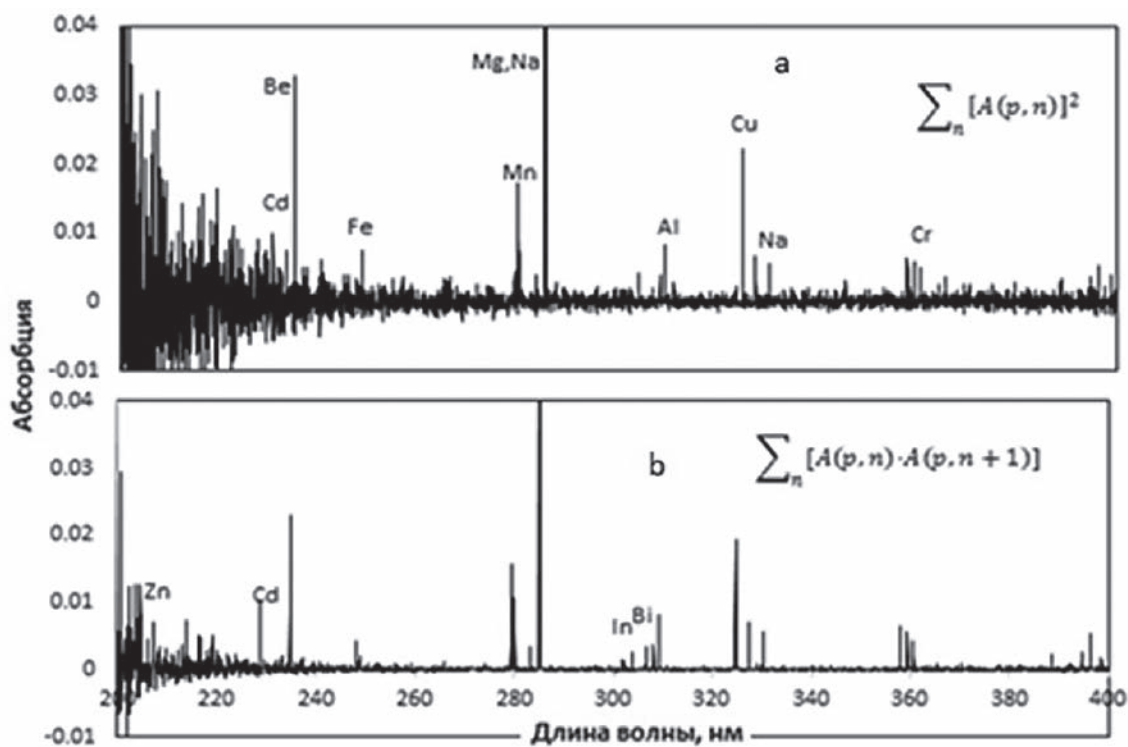


Рис. 8.7 Интегральные спектры поглощения паров пробы M1 с концентрацией элементов 0.032 мг/л, рассчитанные на основе алгоритмов (8.5) и (8.7) – а и b, соответственно.

Fig. 8.7. Integrated vapour absorption spectra of M1 sample (0.032 mg/L of each metal), calculated using the linearization algorithms (8.5) (a) and (8.7) (b).

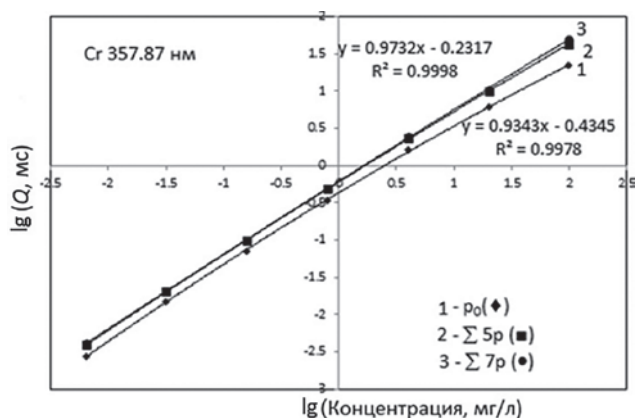


Рис. 8.8. Градуировочные графики для Cr в серии проб M1 по данным для центра аппаратного контура линии Cr 357.87 нм (1) и суммы пяти (2) и семи (3) CCD пикселей вокруг центра.

Fig. 8.8. Calibration graphs for Cr in the set of M1 solutions calculated using the data for central CCD pixel of the instrumental profile of Cr 357.87 nm line (1) and for sums of 5 (2) and 7 (3) pixels around the center.

тального профиля линии при коррекции помех по методу (8.1). Кроме того, причиной отклонения от теории могло быть, с одной стороны, нарушение соотношения (1.8) вследствие возрастания ширины линии поглощения при высоких концентрациях элементов, с другой – изменение характера переноса паров через зону поглощения с увеличением массы пробы.

Уменьшить погрешность, связанную с изменением контура линии поглощения оказалось возможным, заменив расчет абсорбции  $A^*(p_0, n)$  в центре линии, на инвариантную по отношению к профилю исходной линии величину  $Q(n)$  (6.2). Тогда, при допущении независимости скорости переноса паров от массы пробы градуировочный график, вместо (8.6), описывается уравнением

$$\lg Q = a \cdot \lg N_0 + b, \quad (8.8)$$

где  $a$  и  $b$  отличны от значений в (8.6). Пример расчета градуировочных графиков для линии Cr 357.87 нм на основе экспериментальных данных для многоэлементных растворов при вариации интервала  $p_0 \pm w$  показан на рис. 8.8.

Таблица 8.1

Аппроксимация калибровочных графиков при одновременном определении элементов в одно- и многоэлементных растворах.

Table 8.1

Approximation of the calibration graphs at simultaneous element determination in the single- and multi-element solutions

| Раствор*1      | Элемент, длина волны, нм | Диапазон концентраций*2, мг/л | $\lg Q = a \cdot \lg N_0 + b$ |         | $R^2$ (*3) |
|----------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|------------|
|                |                          |                               | $a$                           | $b$     |            |
| Ag, M2         | Ag 328.07                | 100-0.000256                  | 1.03                          | -0.134  | 0.997(16)  |
|                | Ag 338.29                | 10-0.00064                    | 0.996                         | -0.469  | 0.997(15)  |
| Al, M1, M2     | Al 308.21                | 20-0.0064                     | 0.988                         | -0.741  | 0.997(17)  |
| M1, M2         | Be 234.86                | 20-0.00128                    | 0.994                         | 0.185   | 0.998 (12) |
| Bi, M1, M2     | Bi 223.06                | 100-0.032                     | 0.995                         | -1.116  | 0.986(15)  |
|                | Bi 306.77                | 20-0.032                      | 0.999                         | -0.614  | 0.975(13)  |
| Ca, M1, M2     | Ca 220.07                | 100-0.08                      | 1.011                         | -1.571  | 0.991(13)  |
|                | Ca 227.55                | 100-0.08                      | 1.283                         | -1.125  | 0.993(10)  |
|                | Ca 239.86                | 100-0.08                      | 1.085                         | -1.646  | 0.996(14)  |
| Cd, M1, M2     | Cd 228.8                 | 20-0.00128                    | 1.03                          | -0.041  | 0.997(19)  |
| Co, M1, M2, M3 | Co 240.72                | 100-0.016                     | 0.984                         | -1.068  | 0.997(16)  |
|                | Co 241.47                | 100-0.08                      | 0.992                         | -1.245  | 0.995(13)  |
|                | Co 242.49                | 100-0.032                     | 1.01                          | -1.29   | 0.996(15)  |
| Cr, M1, M2, M3 | Cr 357.87                | 100-0.0064                    | 1.001                         | -0.398  | 0.995(24)  |
|                | Cr 359.35                | 100-0.0064                    | 0.998                         | -0.448  | 0.995(24)  |
|                | Cr 360.36                | 100-0.0064                    | 0.952                         | -0.617  | 0.995(24)  |
| Cu, M1, M2, M3 | Cu 324.75                | 100-0.0032                    | 0.873                         | -0.24   | 0.997(25)  |
|                | Cu 327.9                 | 100-0.0032                    | 0.887                         | -0.234  | 0.995(27)  |
| Fe, M1, M2, M3 | Fe 248.32                | 100-0.0032                    | 0.923                         | -0.797  | 0.998(24)  |
|                | Fe 249.06                | 100-0.00128                   | 0.943                         | -0.804  | 0.998(25)  |
|                | Fe 252.28                | 100-0.0032                    | 0.918                         | -1.098  | 0.998(22)  |
|                | Fe 302.06                | 100-0.032                     | 0.975                         | -0.901  | 0.991(24)  |
| Mn, M1, M2, M3 | Mn 279.48                | 100-0.00128                   | 0.927                         | -0.1673 | 0.996(28)  |
|                | Mn 279.82                | 20-0.000256                   | 0.959                         | -0.3886 | 0.998(29)  |
|                | Mn 280.11                | 100-0.000256                  | 0.966                         | -0.3912 | 0.997(29)  |
| Ni, M1, M2, M3 | Ni 232.00                | 100-0.032                     | 1.028                         | -1.1438 | 0.997(23)  |
|                | Ni 300.25                | 100-0.016                     | 1.024                         | -1.191  | 0.993(21)  |
|                | Ni 341.48                | 100-0.0032                    | 1.07                          | -1.602  | 0.996(22)  |
| Pb, M1, M2, M3 | Pb 217.00                | 20-0.032                      | 1.142                         | -0.962  | 0.990(13)  |
|                | Pb 283.31                | 20-0.00064                    | 0.972                         | -0.714  | 0.997(15)  |
| Zn, M1, M2, M3 | Zn 213.86                | 20-0.0064                     | 1.039                         | -0.264  | 0.990(17)  |

Примечания: \*1 – полученные последовательным пятикратным разбавлением исходных нитратных и хлоридных растворов содержащих один, 29 (M1, M2) и 20 (M3) элементов с исходной концентрацией 100(1, 2), 10(3) и 50(4) мкг/л; для разбавления использовали 5 % растворы  $\text{HNO}_3$ ; \*2 – соответствующий линейной аппроксимации с коэффициентом корреляции  $R^2 > 0.99$ ; «-» – число точек на графике при расчете коэффициента корреляции.



При малом интервале суммирования кривизна графика возрастает за счет высоких концентраций элемента. При изменении интервала от  $p_0$  до  $p_0 \pm 3$  значения коэффициента  $a$  в (8.8) возрастают от 0.93 до 0.97 и в исследуемом интервале концентраций далее не увеличиваются. Соответственно, в дальнейшем при расчетах по формулам (8.2) и (8.8) использовали значения параметров  $\delta = 7$  и  $w = 3$ .

Для выяснения характера влияний спектров поглощения пробы на определение отдельных элементов сопоставляли градуировочные графики для наиболее интенсивных линий 15 металлов, содержащихся в равных концентрациях в азотнокислых одно- и многоэлементных растворах. Диапазон концентраций, учитываемых при построении уравнения регрессии для каждой линии, ограничивали сверху таким образом, чтобы при количестве экспериментальных точек  $n > 10$  и линейной аппроксимации графика коэффициент корреляции  $R^2$  принимал максимальное значение. Примеры градуировочных графиков, соответствующих выбранным критериям, приведены на рис 8.9 для линий Be 234.86 (a), и Ni 232 нм (b).

Результаты исследования отражены в табл. 8.1. Для каждого элемента в таблице указаны исходные растворы, а для каждой линии – диапазон концентраций, в котором обобщенный градуировочный график в двойных логарифмических координатах с указанной точностью при заданном количестве экспериментальных точек (от 14 до 23) аппроксимируется линейным уравнением (8.8). В качестве критерия отсутствия химических или спек-

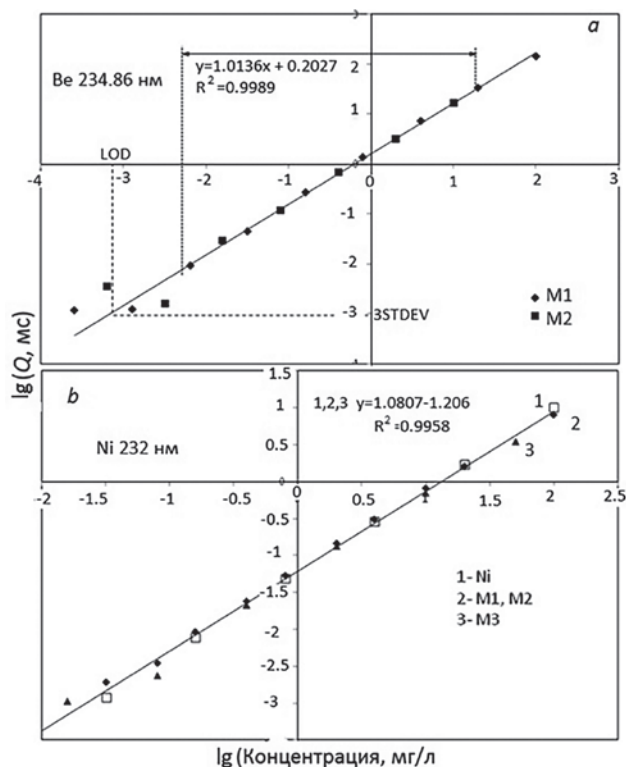


Рис 8.9. Градуировочные графики для Be (a) и Ni (b) в многоэлементных растворах M1, M2 и M3.

Fig. 8.9. Calibration graphs for Be (a) and Ni (b) in the multi-element solutions M1, M2 and M3.

тральных помех принимали совпадение градуировок для одно- и многоэлементных растворов, при котором для обобщенного уравнения регрессии коэффициент корреляции  $R^2 > 0.99$ . Пример применения этого критерия показан на рис. 8.10. Градуировочные графики для Al указывают на тесную корреляцию данных для нитратных проб Al (1), M1(2) и M2(3) и на их отклонение от линейной регрессии для галоидного раствора M3(4), связанное с химической формой соединения металла.

Для большинства спектральных линий в таблице верхняя граница измерений соответствует концентрации элементов 100 мг/л в исходном растворе M1. Для легколетучих металлов Cd, Pb и Zn верхняя граница снижена до 20 мг/л в связи с появлением при больших концентрациях интенсивного спектрального континуума в области 200-300 нм, совпадающего по времени с атомным поглощением. Кроме того, при измерениях в коротковолновой области спектра, например, по линиям Zn 213.86 нм или Pb 217.00 нм дисперсия результатов возрастает за счет дробового шума.

Приведенные в табл. 8.1 данные относятся к разным периодам времени, что предполагает некоторое различие экспериментальных условий в части потоков CS излучения, степени коррозии пиропокрытия графита или вариаций скорости нагрева печей на стадии атомизации. Тем не менее, уравнения линейной регрессии, описывающие экспериментальные данные при одновременном определении элементов, удовлетворяют критерию  $R^2 > 0.99$  для 38 из 46 спектральных линий в интервале длин волн от 213 нм (Zn) до 396 нм (Al), независимо от особенностей состава растворов. Для этих линий наклон графиков соответствует среднему значению  $a = 0.95 \pm 0.05$ . Это означает, что в линейных координатах отклонение от пропорциональной зависимости  $Q$  vs  $N_0$  на краях диапазона концентраций 3-4 порядка в среднем не превышает  $\pm 12\%$ , причем для некоторых линий спектров Al, Be, Cd, Co или Cr отклонение составляет

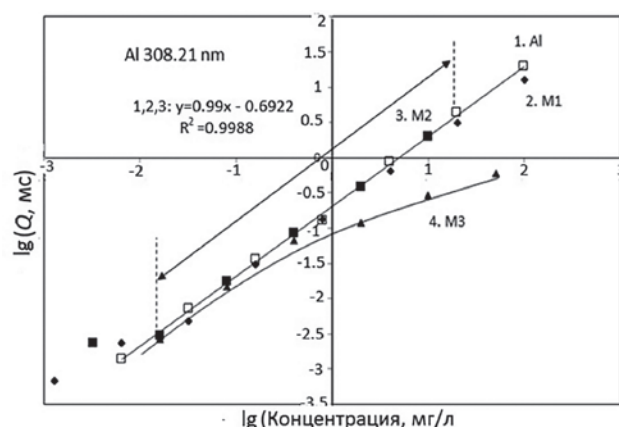


Рис. 8.10. Градуировочные графики для Al в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах M1, M2 и M3 (2-4), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 8.10. Calibration graphs for Al in the sets of single- (1) and multi-element M1, M2 and M3 solutions (2-4), sequentially fivefold diluted with 5 %  $\text{HNO}_3$ .

1÷5 %. Полученный результат подтверждает правильность использованных алгоритмов расчета.

С другой стороны, для некоторых линий Cu, Ca и Al, несмотря на соответствие аппроксимирующего уравнения критерию  $R^2 > 0.99$ , отклонение коэффициента  $a$  от единицы больше среднего и составляет 8÷12 %. В линейных координатах это соответствует отклонению функции  $Q = f(N_0)$  от пропорциональности на 20-30 %. Для других элементов, приведенных в таблице, а также для щелочных металлов, индия и галлия, достоверность линейной аппроксимации уменьшена ( $R^2 < 0.99$ ) в основном из-за расхождения экспериментальных данных для одно- и многоэлементных растворов. Вероятными источниками погрешностей являются допущения о постоянной скорости массопереноса и о полноте атомизация.

### 8.3. Учет скорости массопереноса

Диаграммы на рис. 6.3 и 8.6 показывают, что увеличение концентрации элемента в пробе сопровождается замедлением испарения и смещением сигналов атомной абсорбции к высоким температурам. Аналогичная тенденция характерна и для других элементов. При этом с ростом температуры печи присходит увеличение поглощения на линиях, соответствующих метастабильным подуровням. Данное положение иллюстрирует рис. 8.11, где показаны нормированные к максимумам пиков сигналы абсорбции  $Q(n)$  палладия в SF печи на резонансных линиях Pd 244.78 (1), 247.76 (2), 276.31 (3) и линиях Pd 324.27\* (4), 340.46\* (5) и 363.47\* (6), соответствующих метастабильному уровню с энергией возбуждения 0.81 эВ, а также отношения текущих значений этих сигналов  $Q(n)$ . Из рисунка видно, что отношение  $Q(n)_{2,3}/Q(n)_1$  или  $Q(n)_2/Q(n)_3$  остается постоянным в течение времени регистрации, в то время как отношение  $Q(n)_{4,5,6}/Q(n)_{1,2,3}$  растет, причем характер диаграммы отражает динамику нагрева SF

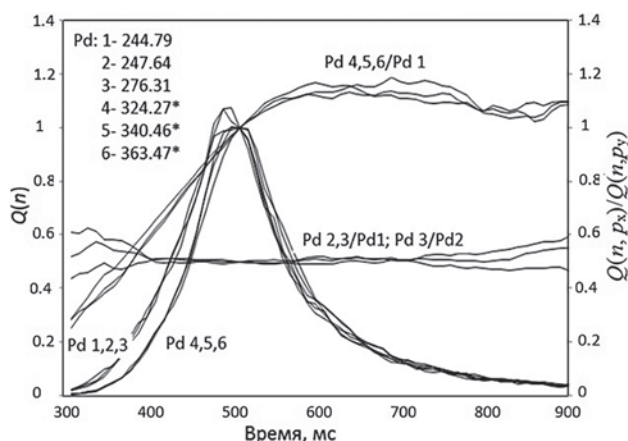


Рис 8.11. Сигналы абсорбции Pd, усредненные по пяти измерениям и нормированные по максимуму, на линиях, соответствующих нормальному и метастабильному (0.81 эВ) подуровням, и отношения их текущих значений.

Fig. 8.11. Absorption signals averaged for 5 measurements and normalised with respect to maximums for the Pd lines, corresponding to the normal and metastable (0.81 eV) sub-levels, and their running ratios.

печи: быстрый подъем с последующей стабилизацией температуры.

Линейная аппроксимация между начальной ( $T_0$ ) и конечной ( $T_a$ ) температурой, соответствующей точке перегиба на графике  $Q(n)_{4,5,6}/Q(n)_{1,2,3}$  позволяет приблизительно оценить скорость нагрева газа в печи  $h$ . Тогда, согласно (3.8) и (3.9), можно найти зависимость температуры газа от времени  $t$  и установок начальной и конечной температур  $T_p^t$  и  $T_a^t$ . Результаты оценки скорости нарастания температуры газа в секционной печи и печи с платформой показаны на рис.8.12:  $h = 2.8$  и  $2.4$  °C/мс, соответственно, для SF и PF атомизаторов.

Нормализацию интегральных значений абсорбции (6.4) проводили с учетом составляющих массопереноса (3.7) и параметров диффузии  $D_0$  и  $\alpha$  из работы [195]. При этом полагали максимальное участие конвекции в процессе транспорта паров ( $r = 1$ ). Сравнение величин параметра  $a$  при аппроксимации градуировочных графиков  $Q(N_0)$  и  $Q^*(N_0)$  в логарифмических координатах линейными уравнениями показано на рис. 8.13.

Результаты оценки показывают, что при введении поправки для части элементов может быть достиг-

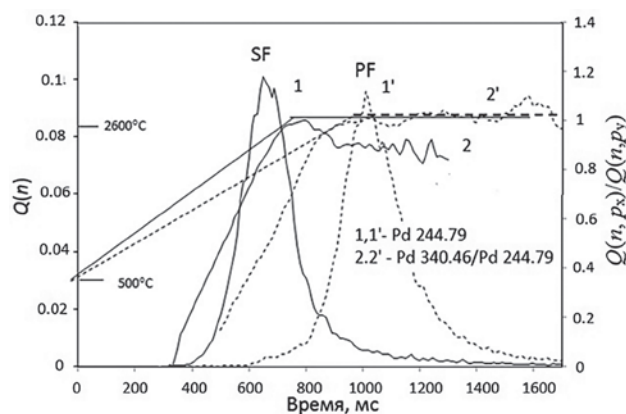


Рис. 8.12. Сигналы абсорбции палладия на линии Pd 244.79 нм, текущее значение отношения абсорбции на линиях 340.46 и 244.79 нм и аппроксимации температуры в соответствии с (3.8) и (3.9) для секционной печи (SF) (1, 2, 3) и печи с платформой (PF) (1', 2', 3'), соответственно.

Fig. 8.12. Absorption at Pd 244.79 nm line, running ratio of absorbance at Pd lines 340.46 and 244.79 nm, and approximations of temperature according to (3.8) and (3.9) for the sectioned (SF) and platform (PF) furnaces, (1, 2, 3) and (1', 2', 3'), respectively.

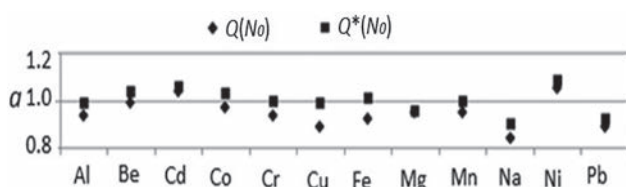


Рис. 8.13 Параметр  $a$ , определяющий наклон калибровочных графиков  $Q(N_0)$  и  $Q^*(N_0)$  в логарифмических координатах, для элементов, содержащихся в растворах серии M1.

Fig. 8.13. Parameter  $a$ , which defines the slope of calibration graphs  $Q(N_0)$  and  $Q^*(N_0)$  in Log-Log coordinates for the elements in the set of M1 solutions.

нута полная линеаризация градуировочных графиков ( $a \rightarrow 1$ ). Вариации коэффициента  $a$  могут быть связаны с недостаточной адекватностью расчета температуры по формуле (3.9) или параметров диффузии атомов металла в аргоне на основе молекулярно-кинетической теории. Наличие этих источников неопределенности, однако, не оказывает радикального воздействия на характер градуировочных графиков: согласно рисунку, поправки на массоперенос в среднем составляют 5 %, (8 % и 6 % для Cu и Fe). Превышение  $a > 1$  для Cd (1.06) и Ni (1.09), не связано с транспортировкой паров пробы. Незначительная величина изменения угла наклона графиков в данном случае определяется сравнительно слабой зависимостью температур испарения элементов от массы проб одного и того же химического состава. На практике уточнение параметров массопереноса для отдельных элементов имеет смысл только при подтверждении для них полноты атомизации и непосредственном измерении и введении в расчет функции  $T(n)$ .

## 9. Выбор линий и спектральные помехи

Характер воздействия спектра пробы М1 на атомную абсорбцию отдельных элементов из табл. 8.1 показан на рис. 9.1. Приведенные диаграммы содержат участки интегральных по времени спектров  $\sum_n \bar{A}_\lambda(p, n)$  вблизи наиболее чувствительных линий поглощения при концентрации 20 мг/л металлов в одно- и многоэлементных растворах. Сопоставление данных таблицы, диаграмм, приведенных в Приложении и на рис. 9.1, а также справочных данных по структуре спектров отдельных элементов [12] позволяет обозначить некоторые источники спектральных помех при многоэлементном анализе.

### 9.1. Структура аналитических линий

Спектры поглощения элементов включают линии, соответствующие энергетическим переходам с основного резонансного и термически возбужденного метастабильного подуровней. (Далее в тексте и Приложении линии элементов, относящихся к метастабильным уровням, обозначены символом \*) При этом заселенность метастабильных подуровней и, соответственно, интенсивность части линий поглощения, зависят от температуры паров пробы. При температурах, характерных для ЕТ ААС, подуровни с энергией возбуждения менее 1 эВ вносят существенный вклад в спектры поглощения Al, Co, Fe и ряда других металлов (см. Приложение А4). Соответственно, при сравнительно низком разрешении АА спектрометра, используемого в экспериментах, линии поглощения элементов в некоторых случаях представляют собой уширенные контуры или комбинацию уширенных контуров линий, относящихся к основному и возбужденному подуровням. Например, линии в спектре Al включают близкие компоненты: 226.35-226.37\*, 226.91\*-226.92\*, 237.31\*-237.34, 309.27\*-309.28\* нм, а некоторые линии Co, Fe и Ni, приведенные в табл. 8.1, представляют собой комбинации 2-3 контуров, например, линий Co 345.35\*, Co 345.52\*; Fe 247.978\*, 248.327, 248.418\*; Fe 252.219\*, 252.285, 252.429\*, Fe 302.064, 302.049\*, 302.107\*

или Ni 231.72\*, 232.00, 232.14 нм. Суперпозиция таких линий приводит к непредсказуемой зависимости параметра  $a$  в уравнении регрессии (8.8) от чувствительности, удельного вклада каждой линии в суммарный контур и энергии возбуждения метастабильного уровня.

Сравнительно небольшая энергия возбуждения метастабильного уровня Al (0.014 эВ) предполагает высокую заселенность и, соответственно, слабую зависимость поглощения на линиях Al 226.91\*, 237.31\*, 309.27\* и 396.15\* нм от температуры атомизатора. Для элементов с более высокой энергией метастабильного уровня изменения кинетики испарения, связанные с концентрацией раствора или составом основы, должны вызывать вариации величины сигналов в зависимости от температуры. Этот вывод подтверждается сравнением параметров уравнений градуировочных графиков для резонансных линий Co 240.72, 242.49 нм ( $a = 0.97 \pm 1.01$ ;  $R^2 = 0.997 \div 0.999$ ) и линий Co 340.51\*, 341.23\* и 345.35\* нм, соответствующих подуровню 0.43 эВ ( $a = 0.94 \pm 1.06$ ;  $R^2 = 0.978 \div 0.988$ ). Характерный разброс данных для линии Co 345.35\* нм показан на рис. 9.2 в сравнении с градуировочным графиком для линии Co 240.72 нм.

Как и в случае с Al, параметры уравнения регрессии для линии Co 241.446\* нм (табл. 8.1), возбуждаемой с метастабильного уровня сравнительно низкой энергии (0.17 эВ), близки к приведенным для графика 1 на рис. 9.2.

### 9.2. Суперпозиция посторонних линий

Диаграммы на рис. 9.1 показывают, что инструментальные контуры для наиболее чувствительных в интервале 200-400 нм атомных линий Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn при испарении многоэлементных проб не подвержены искажениям за счет посторонних спектров. Соответственно, градуировочные графики для этих линий достаточно близко соответствуют пропорциональной зависимости  $Q$  и  $N_0$ . Для других линий суперпозиция контуров может служить причиной ухудшения корреляции данных измерений и регрессии (8.8) в зависимости от чувствительности линий определяемого элемента и величины помехи. Так, при определении кобальта в пробах М1 и М2 по линии Co 252.14 нм помеха со стороны линии Fe 252.28 нм приводит к заметному ухудшению линейности градуировочного графика ( $a = 0.85$  и  $R^2 = 0.973$ ) в сравнении с линией Co 240.72 нм ( $a = 0.97$  и  $R^2 = 0.999$ ). С другой стороны, при равной концентрации в пробе натрия и магния наложение слабой линии Na 285.281 нм на контур Mg 285.213 нм (рис. 9.1) практически не влияет на градуировку для Mg.

Визуальный контроль структуры спектра вблизи аналитической линии, а также формы сигнала  $A(p, n)$  позволяет задавать оптимальный период интегрирования абсорбции для отдельных элементов. Например, при определении Вi по линии Вi 306.77 нм сокращение времени регистрации позволяет устранить из интегрального спектра посторонние линии 306.59 нм (V 306.64; 306.65 нм) и 307.09 нм (рис. 9.3). Имеет смысл предположить, что при одновременном определении элементов фракционирование испарения за счет контролируемой скорости нагрева, может стать эффективным способом устранения спектральных помех.



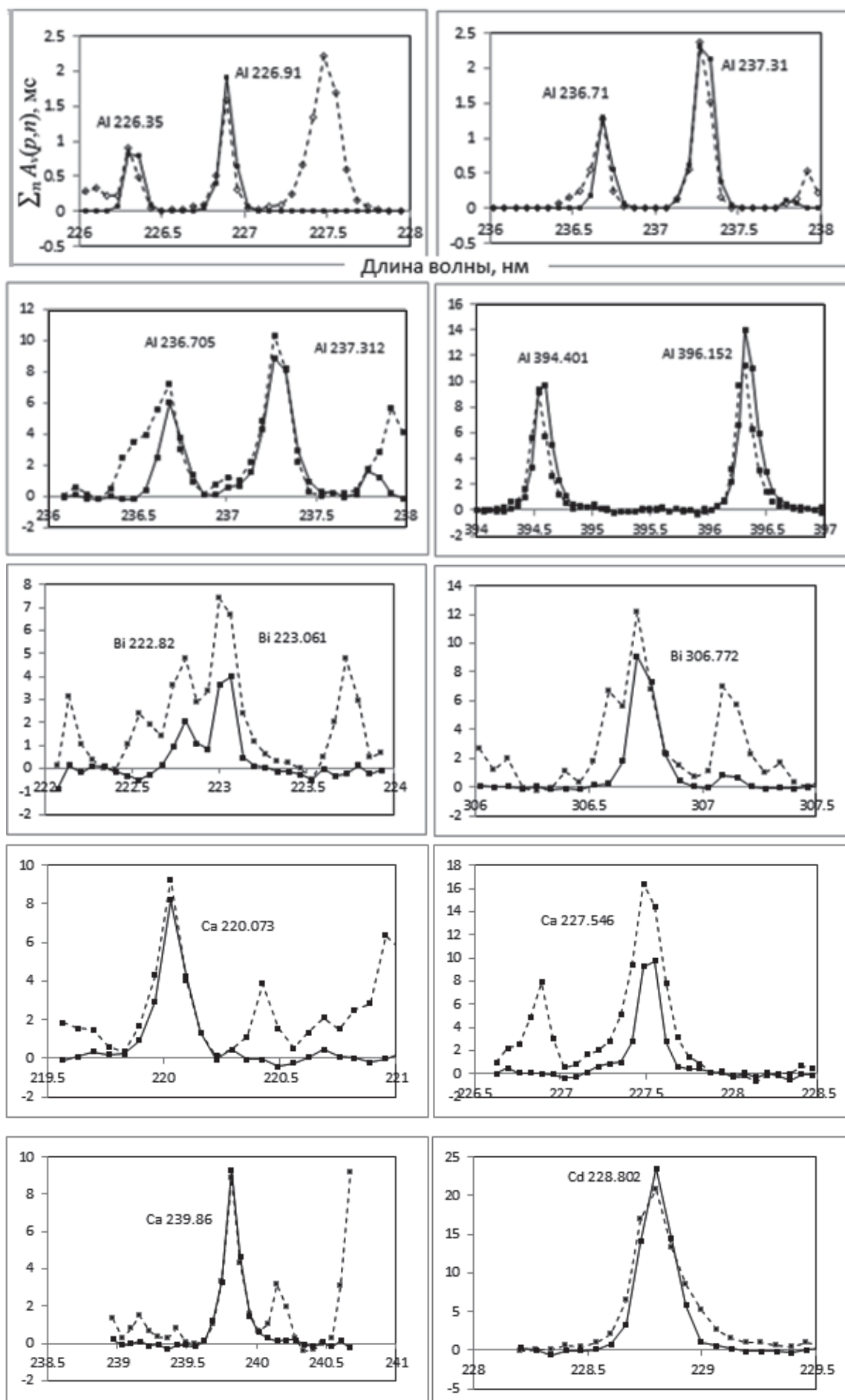


Рис. 9.1.

Fig. 9.1.

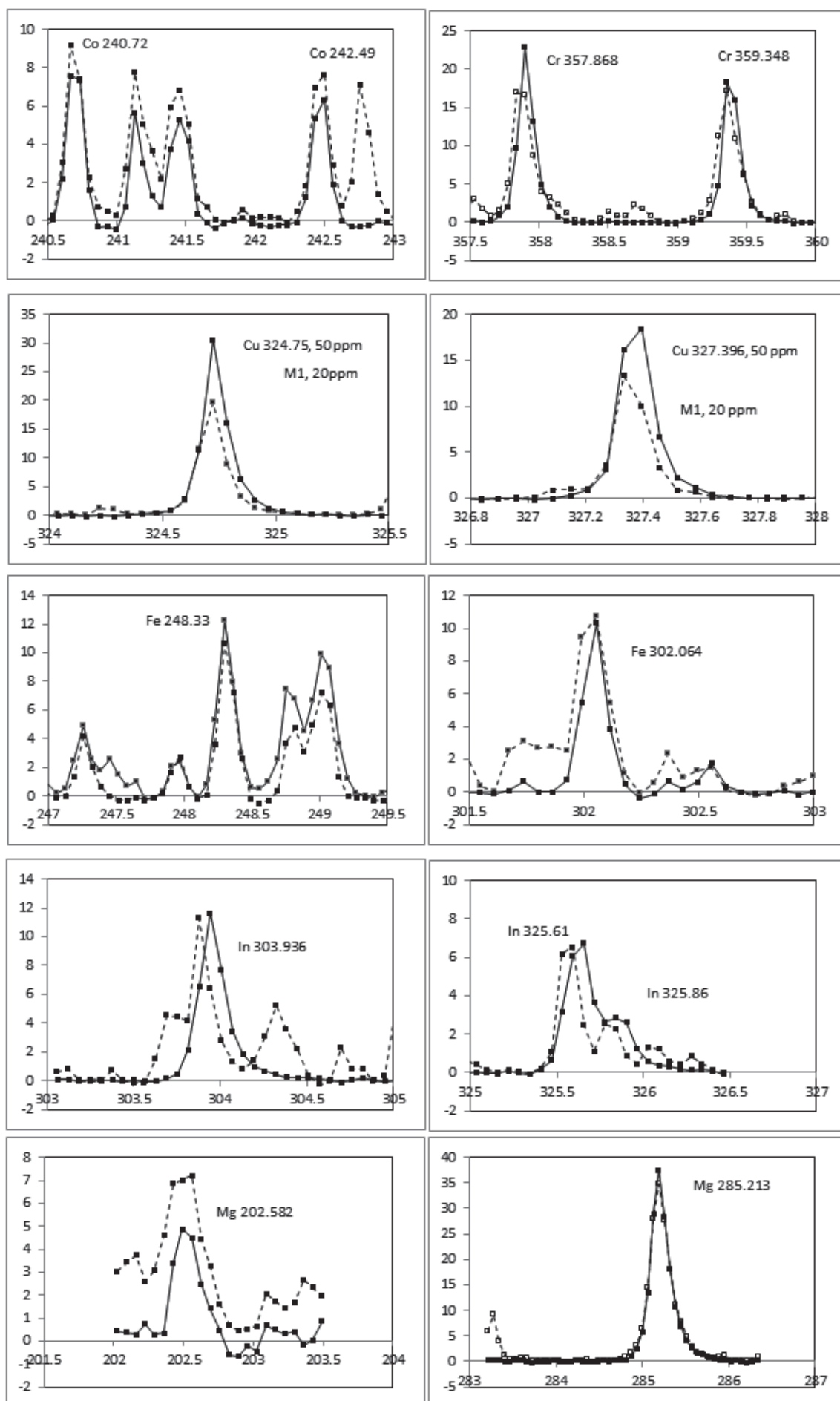


Рис. 9.1.

Fig. 9.1.

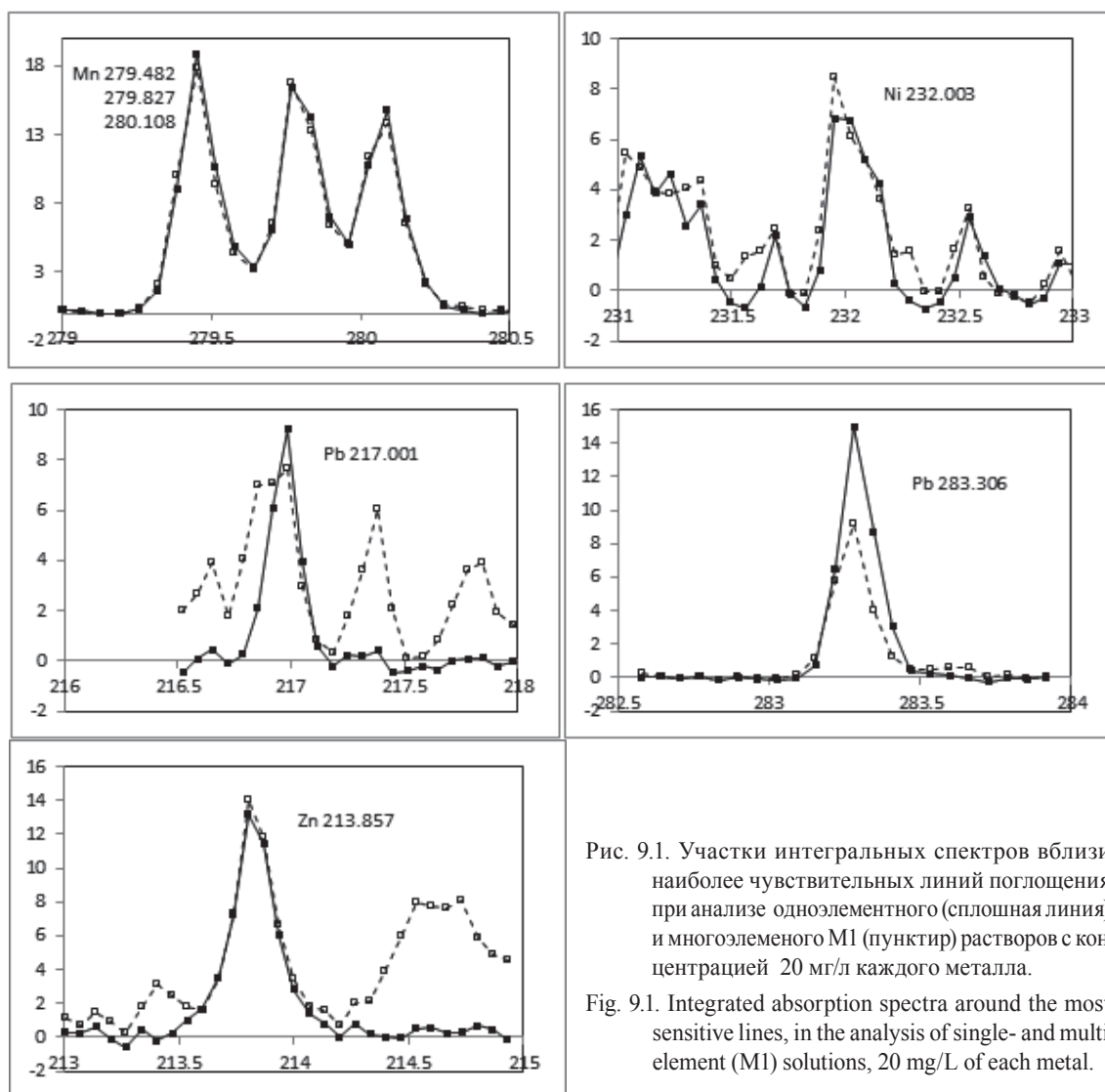


Рис. 9.1. Участки интегральных спектров вблизи наиболее чувствительных линий поглощения при анализе одноэлементного (сплошная линия) и многоэлементного М1 (пунктир) растворов с концентрацией 20 мг/л каждого металла.

Fig. 9.1. Integrated absorption spectra around the most sensitive lines, in the analysis of single- and multi-element (M1) solutions, 20 mg/L of each metal.

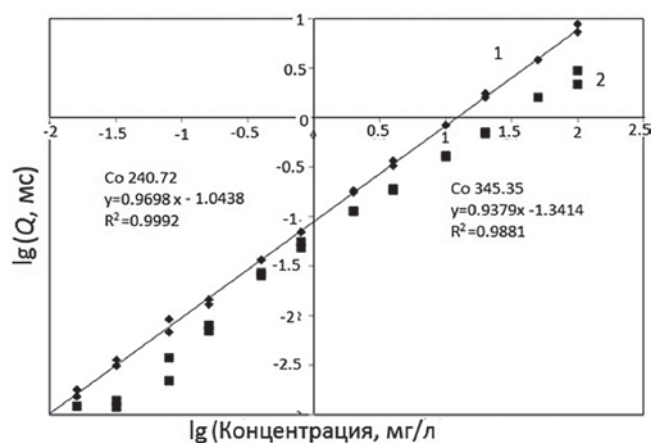


Рис. 9.2. Градуировочные графики для определения кобальта в одно- и многоэлементных растворах М1 и М2 по двум линиям Co240.72 (1) и Co 345.35 нм (2).

Fig. 9.2. Calibration graphs for Co determination in single- and multi-element solutions (M1 and M2) while using Co 240.72 (1) and Co 345.35 nm (2) lines.



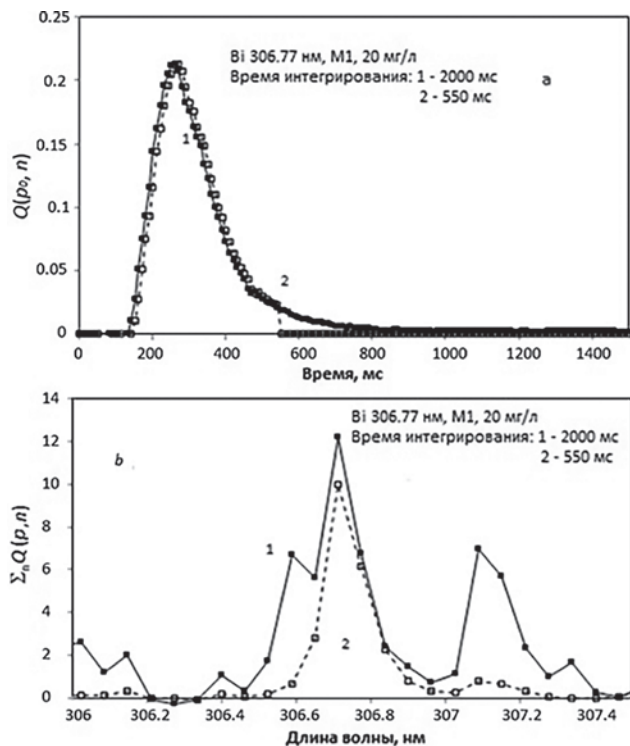


Рис.9.3. Сигнал абсорбции Bi (a) и интегральный спектр поглощения пробы M1 вблизи линии Bi 306.77 нм (b) при времени интегрирования 2000 мс (1, сплошная линия) и 550 мс (2, пунктир).

Fig. 9.3. Bi absorption signal (a) and integrated absorption spectrum of M1 sample in the vicinity of Bi 306.77 nm (b): integration times 2000 ms (1, solid line) and 550 ms (2, dotted line).

### 9.3. Атомная эмиссия

Согласно результатам исследований процессов атомизации (главы 4 и 5), экзотермическое взаимодействие оксидов пробы с углеродом поверхности печи вызывает локальное повышение температуры газа вблизи поверхности испарения. При этом, оказывается возможным термическое возбуждение, одновременно с абсорбцией, эмиссионного спектра в области длин волн более 300 нм. Интегральные спектры эмиссии (при выключенном CS источнике) и абсорбции при атомизации пробы M1 приведены на рис. 9.4.

Наибольшая интенсивность эмиссии характерна для линий Al, Cr и, в меньшей степени, для Cu. Можно предположить, что некоторые различия в площади контуров аналитических линий Al и Cr на диаграммах рис. 9.1, для одно- и многоэлементных растворов, обусловлены суперпозицией сигналов атомной эмиссии и абсорбции. Данные табл. 8.1 показывают, однако, что для графитовой печи диаметром 5 мм, использованной в основных экспериментах, атомная эмиссия не оказывает существенного влияния на характер градуировочных графиков. Тем не менее, фактор эмиссии следует иметь в виду при попытках увеличить чувствительность многоэлементного определения за счет уменьшения диаметра печи (атомизаторы, рис. 2.5 и 2.6, c). Сравнение потоков излучения от CS источника и печей диаметром 2.5 и 5 мм при атомизации пробы M1 (рис. 9.5) показывает, что для узкой печи вклад эмиссии на линиях хрома 357-360 нм и алюминия 394-396 нм в общий поток составляет 5-7 %.

### 10. Технология атомизации

Результаты исследований процессов атомизации, приведенные в пятой главе, показывают, что испарение элементов в графитовых печах может сопровождаться формированием молекулярных спек-

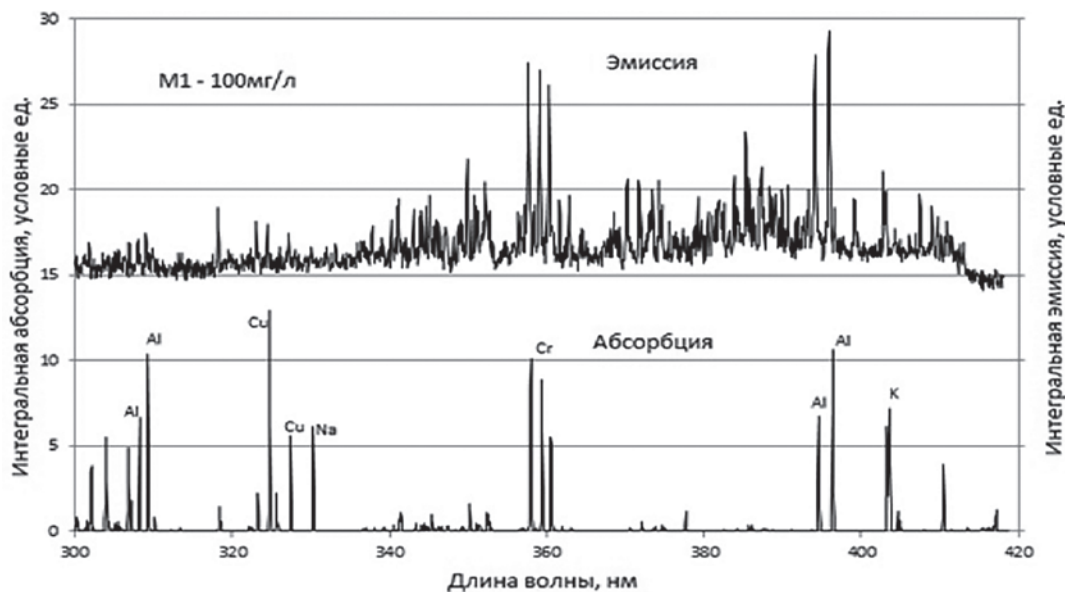


Рис. 9.4. Спектры эмиссии и абсорбции при атомизации многоэлементного раствора M1, 100 мг/л в SF печи.

Fig. 9.4. Integrated emission and absorption spectra of multi-element solution M1 (100 mg/L) in a sectioned furnace (SF).

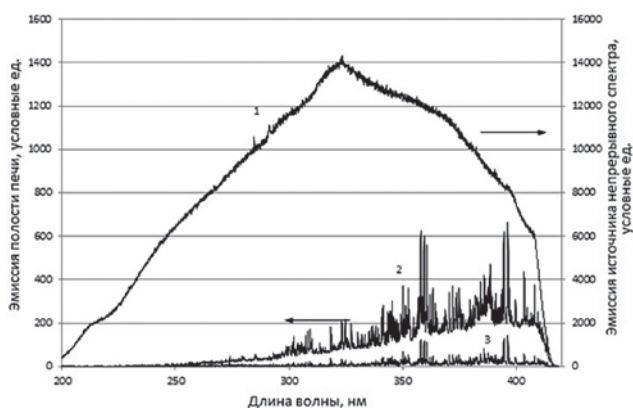


Рис.9.5 Спектры CS источника (1) и излучения полости графитовой печи длиной 28 и диаметром 2.5 и 5 мм (2 и 3, соответственно) при атомизации пробы M1, 100 мг/л каждого элемента, в пике эмиссии.

Fig. 9.5. Spectra of the CS source (1) and of cavity of the graphite furnaces 2.5 and 5 mm in diameter (2 and 3, respectively) in the atomization of M1 sample (100 ppm of each metal), at the moment of peak emission .

тров поглощения газофазных оксидов и димеров, галогидных, углерод- или серусодержащих соединений, а также спектров рассеяния излучения на частицах конденсата компонентов пробы. Общая структура и удельный вклад отдельных соединений в спектре зависят от состава основы пробы, материала печи, а также температуры подложки и газа в зоне поглощения. Соответственно, необходимо найти и технически реализовать такую комбинацию экспериментальных условий, которая обеспечила бы полноту атомизации для максимально широкого круга элементов, независимо от их исходной химической формы в анализируемых веществах.

В аналитической практике ЕТ ААС наиболее широкое распространение получила техника атомизации пробы в печи с платформой и программированным нагревом. Методика одноэлементного определения в LS или HR-CS АА спектроскопии включает термическую обработку пробы совместно с химическим реагентом (модификатором) на стадии, предшествующей атомизации, при оптимальной для определяемого элемента температуре. При этом модификатор должен обеспечить максимальное превращение соединений определяемого элемента в нелетучую форму, а платформа – поступление паров в зону поглощения с повышенной по сравнению с подложкой температурой газа. Наиболее эффективным модификатором принято считать Pd, раствор которого с избыточной по отношению к определяемому элементу концентрацией вводят в печь отдельно или вместе с пробой.

Сопоставление сигналов  $Q(n)$  и интегральных значений абсорбции  $Q^{SF}$  и  $Q^{PF}$  для SF и PF печей при высоких концентрациях элементов в растворах нитратов M1 и галогидов M3 позволяет оценить аналитические возможности системы платформа-модификатор при многоэлементном анализе, а также выявить элементы, наиболее подверженные химическим помехам.

### 10.1. Растворы нитратов

Диаграммы сигналов атомной абсорбции в SF и PF печах для элементов раствора M1 показаны на рис. 10.1 (1 и 2, сплошные линии). Для PF атомизатора, в сравнении с SF, характерен сдвиг испарения к большим временам, то есть, к более высоким температурам газа, сопровождающийся в некоторых случаях изменением формы сигналов.

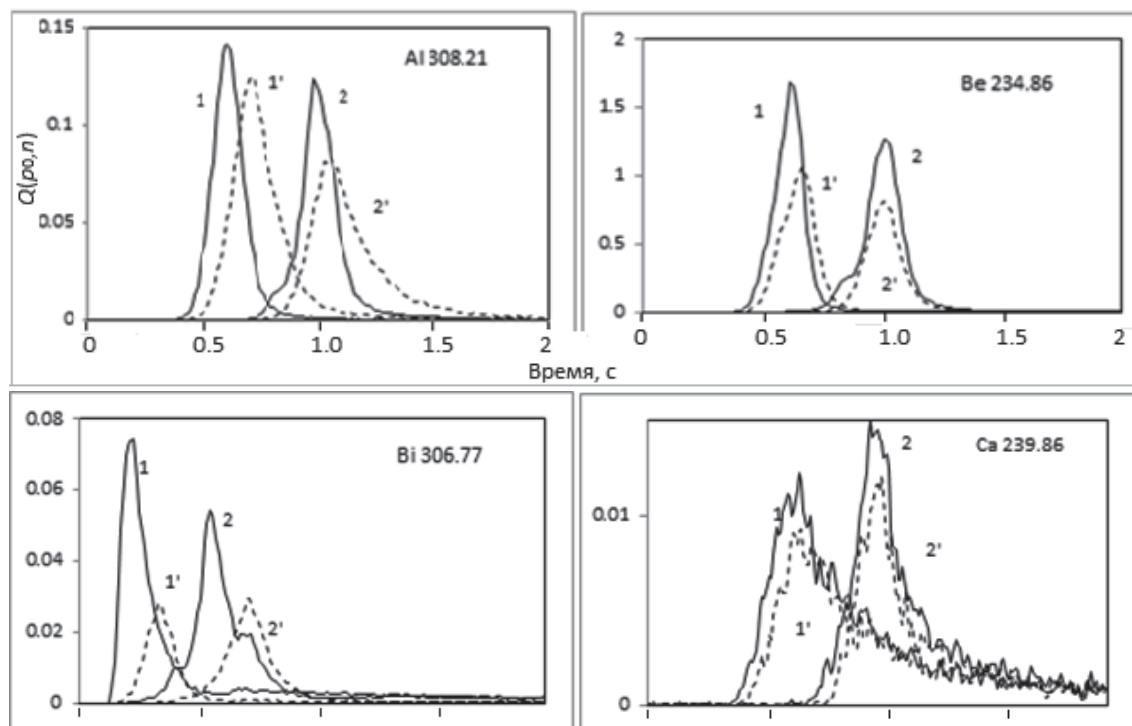


Рис. 10.1. Fig. 10.1.

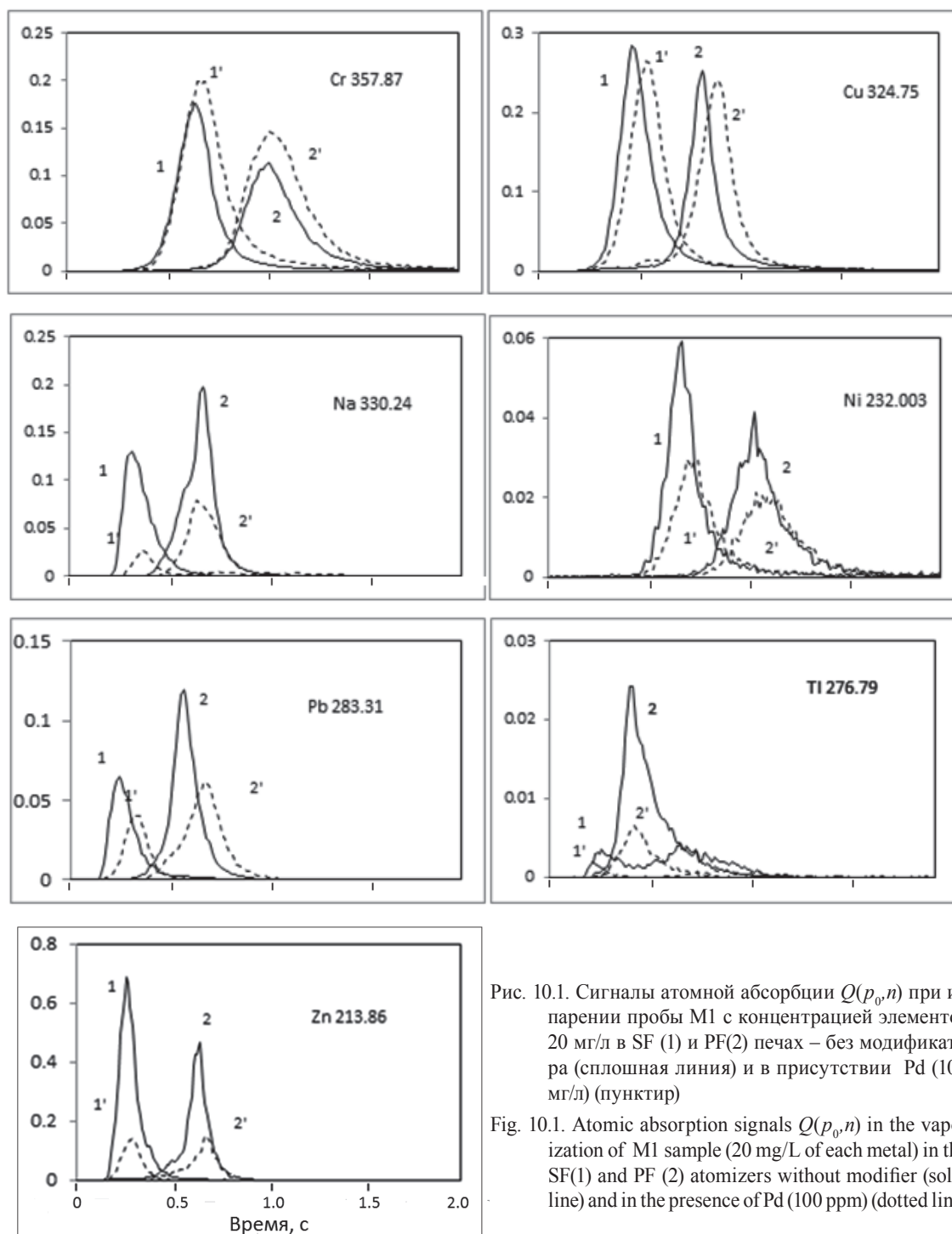


Рис. 10.1. Сигналы атомной абсорбции  $Q(p, n)$  при испарении пробы M1 с концентрацией элементов 20 мг/л в SF (1) и PF(2) печах – без модификатора (сплошная линия) и в присутствии Pd (100 мг/л) (пунктир)

Fig. 10.1. Atomic absorption signals  $Q(p, n)$  in the vaporization of M1 sample (20 mg/L of each metal) in the SF(1) and PF (2) atomizers without modifier (solid line) and in the presence of Pd (100 ppm) (dotted line).

Сдвиг к высоким температурам приводит к сокращению времени пребывания атомного пара в зоне поглощения и, соответственно, к некоторому уменьшению амплитуды абсорбции  $Q(n)$ . Такое поведение сигналов на рис. 10.1 характерно для элементов Bi, Cd, Mg, Mn и Zn, а также для менее летучих Al, Be, Co, Cu, Cr, Fe, Ni. В отличие от перечисленных элементов, для In, Na, Pb и Tl в PF атомизаторе наблюдается увеличение абсорбции  $Q(n)$  при сдвиге сигналов. Особенно контрастно этот эффект выражен для Tl. Двумодовый сигнал для Tl в секционной печи (1), свидетельствует о фракционном испарении металла в виде разных соединений; в печи с платформой рост атомной абсорб-

ции происходит за счет низкотемпературной молекулярной фракции.

Интегрирование сигналов (рис. 10.1) приводит к весьма точной корреляции отношений  $Q^{SF}$  и  $Q^{PF}$  для большинства элементов, кроме In, Na, Pb и Tl, показанной на рис. 10.2 в виде уравнения линейной регрессии, причем введение поправок на массоперенос (6.10) для каждого из атомизаторов не приводит к значимому изменению приведенных отношений  $Q^{SF}/Q^{PF}$ .

Корреляция этих отношений указывает на полную атомизацию элементов разной летучести, независимо от присутствия других соединений. Напротив, для In, Na, Pb, Tl и, до некоторой степени, Al, – т.е. метал-



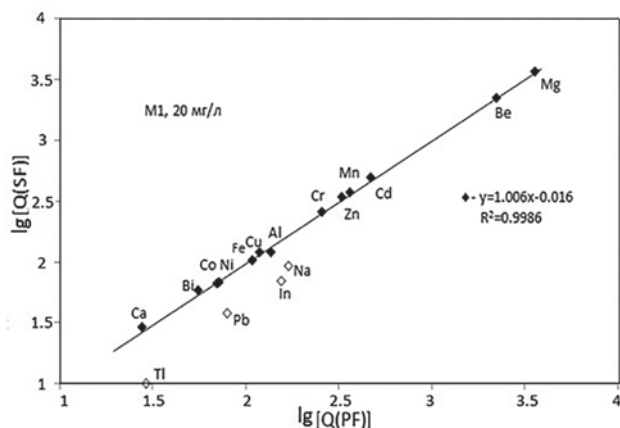


Рис. 10.2. Сравнение величин интегральной абсорбции при определении элементов в пробе М1 (20 мг/л каждого элемента) с атомизаторами печь с платформой (PF) и секционная печь (SF).

Fig. 10.2. Comparison of integrated absorbances for the elements in M1 solution (20 mg/L) in the platform- and sectioned furnaces.

лов вне приведенной на рис. 10.2 аппроксимации, не только степень атомизации элемента, но и стехиометрия молекул в газовой фазе зависят от общего состава пробы. Для них более полную атомизацию обеспечивает применение печи с платформой.

Различия в стехиометрии молекул оксидов алюминия и индия в парах одноэлементных и многоэлементных растворов видны из сопоставления спектров на рис. 4.6, 6.2 и 7.2. Полосы субоксидов  $\text{Al}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2\text{O}$ , характерные для паров одноэлементных растворов, исчезают на фоне интенсивного непрерывного спектра пробы М1, вызванного экзотермическими реакциями восстановления других оксидов с последующей объемной конденсацией частиц пробы. Изменение спектров соединений алюминия и индия, по-видимому, происходит за счет молекулярных фракций, не вызывающих поглощения излучения в области 200-400 нм. Например, для Al и In это могут быть оксиды  $\text{AlO}$  и  $\text{InO}$ , полосы поглощения которых принадлежат спектральной области 430-540 нм [298].

Присутствие 100 ppm Pd в растворе пробы М1 для большинства элементов в обеих печах инициирует небольшой сдвиг атомно-абсорбционных сигналов к высоким температурам (рис. 10.1, пунктирные линии 1' и 2'). В то же время для большинства элементов, особенно легколетучих Bi, Cd, Na, Pb, Tl и Zn, введение Pd в раствор вызывает существенное уменьшение, как амплитуды, так и интегральной абсорбции. Можно предположить, на основании данных главы 4, что избыток палладия приводит к уменьшению эффективной поверхности углерода и, соответственно, роли восстановления оксидов в реакции атомизации. Таким образом, целесообразность применения Pd модификатора при многоэлементном анализе нитратов подтверждения не находит.

## 10.2. Растворы галоидных солей

При сравнении спектров, характерных для головных растворов проб М1 и М3 в секционной печи (рис. 7.2, а и b соответственно), оказывается, что атомные линии алюминия, характерные для спектра а, по крайней мере в 10-15 раз ослаблены в спектре b. Взамен появляются полосы, представляющие собой суперпозицию дискретных частично разрешенных компонент в спектрах  $\text{AlF}$  и  $\text{AlCl}$  в диапазонах 226-229 нм и 260-264 нм, соответственно, с максимумами при 227.4 и 261.7 нм, а также полосы  $\text{MgCl}$  и  $\text{MgF}$  в области 350-380 нм. Поскольку предложенный алгоритм расчетов не в состоянии полностью устранить помехи, связанные с дискретными молекулярными спектрами, атомные линии Al 226.35 нм и 226.91 нм, а также Ca 227.55

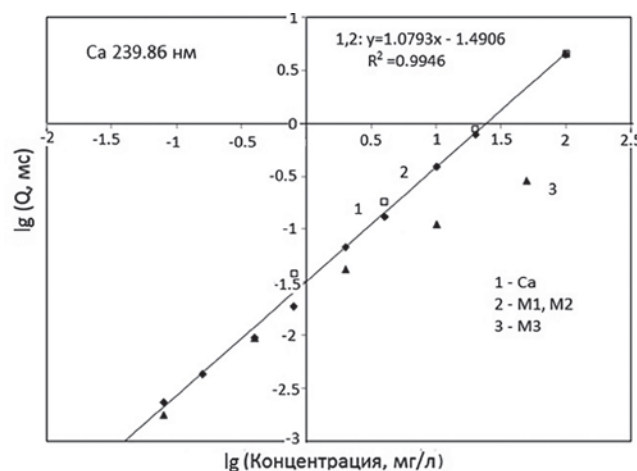


Рис. 10.3. Калибровочные графики для Ca в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах М1, М2 (2) и М3 (3), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 10.3. Calibration graphs for Ca in the single- (1) and multi-element solutions M1, M2 (2) and M3 (3), obtained by sequential 5-folds dilution with 5 % nitric acid.

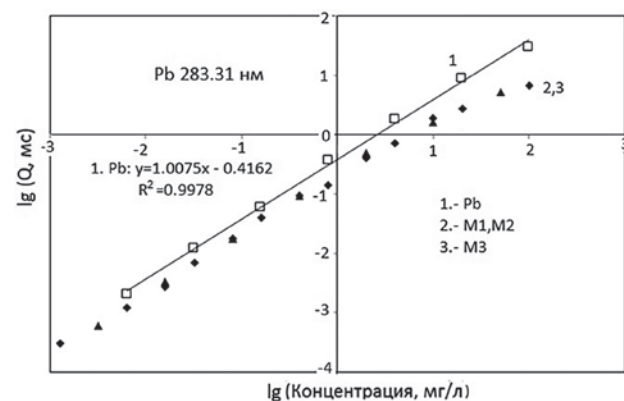


Рис. 10.4. Калибровочные графики для Pb в одноэлементном (1), и многоэлементных растворах М1, М2 и М3 (2, 3), полученных последовательным 5-кратным разбавлением 5 %-ной азотной кислотой.

Fig. 10.4. Calibration graphs for Pb in the single- (1) and multi-element solutions M1, M2 and M3 (2, 3) obtained by sequential 5-folds dilution with 5 % nitric acid.

нм и Cr 359.35 нм, не должны использоваться при определении этих элементов.

Неполная атомизация алюминия в парах пробы МЗ, содержащей кислоты HCl и HF, вызывает кривизну и смещение графика (4) относительно градуировки (1-3) (рис. 8.10) для нитратных растворов. Смещение уменьшается и постепенно сходит на нет по мере последовательного разбавления исходной пробы, содержащей 15 % HCl и следы HF, 5 %-ным водным раствором  $\text{HNO}_3$ . Аналогичным образом ведут себя градуировочные графики для Ca (рис. 10.3) и Pb (рис. 10.4).

В отличие от Ca, кривизна градуировочного графика для свинца в области низких концентраций (рис. 10.4) в нитратных и хлоридных растворах приблизительно одинакова. Здесь, как и в случае, показанном на рис. 10.2, уменьшение степени атомизации Pb в многоэлементных растворах, вероятно, происходит за счет оксидной составляющей в парах пробы, независимо от присутствия хлоридов металлов.

Сигналы атомной абсорбции в SF и PF печах для элементов раствора пробы МЗ в соляной и фтористоводородной кислотах, с добавлением и без добавления Pd, показаны на рис. 10.5. Сопоставление

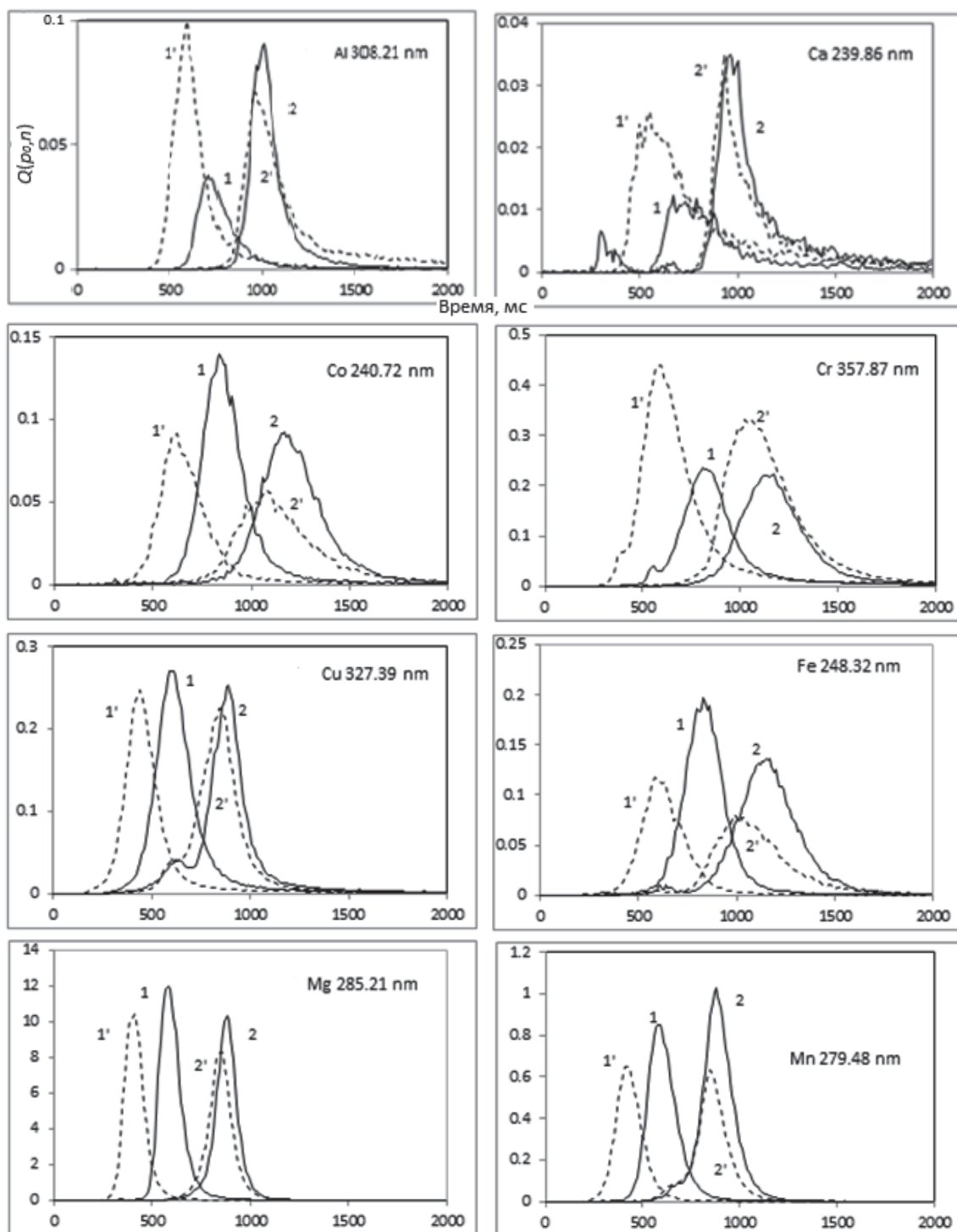


Рис. 10.5. Fig. 10.5.

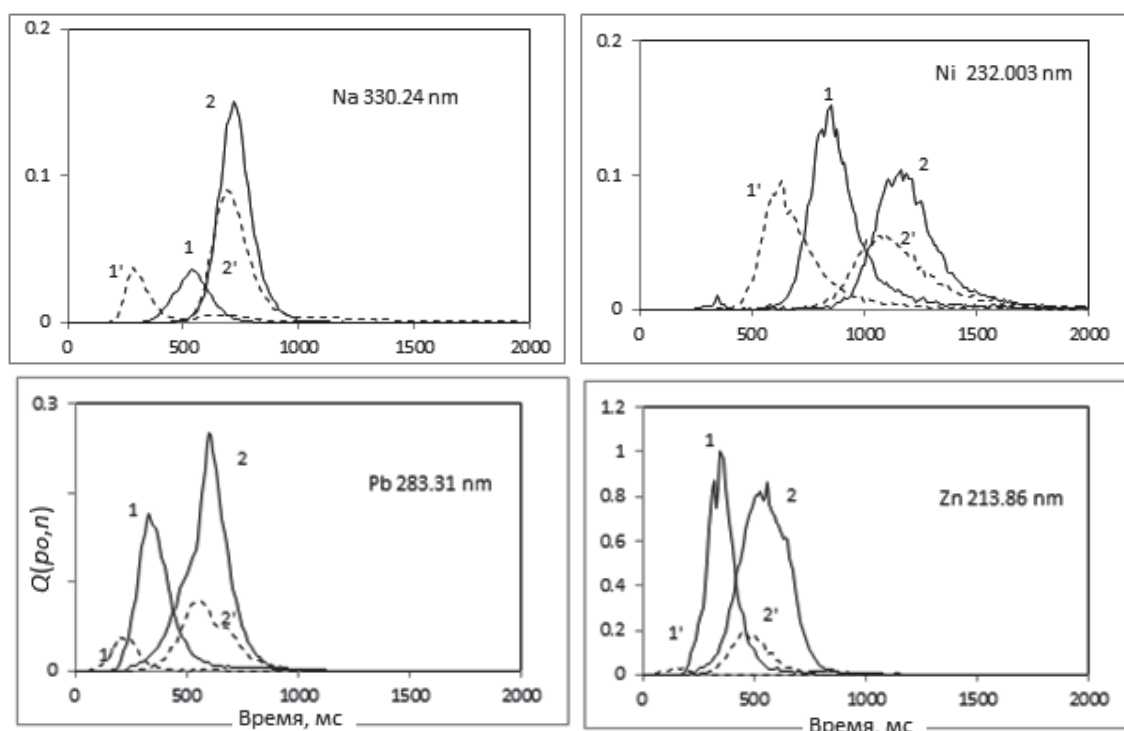


Рис. 10.5. Сигналы атомной абсорбции  $Q(p_0, n)$  при испарении пробы МЗ с концентрацией элементов 50 мг/л в SF (1) и PF(2) печах без модификатора (сплошная линия) и в присутствии Pd (100 мг/л) (пунктир).

Fig. 10.5. Atomic absorption signals  $Q(p_0, n)$  for the elements in M3 solution (50 mg/L) in the SF (1) and PF (2) furnaces without and with Pd modifier (100 mg/L), solid and dotted lines, respectively.

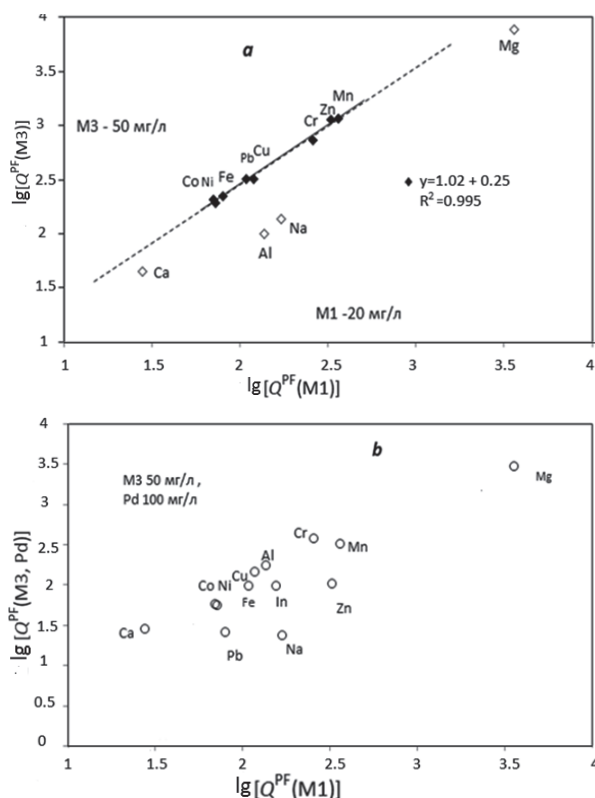


Рис. 10.6. Сравнение величин интегральной абсорбции при определении элементов в растворах МЗ (50 мг/л) и М1 (20 мг/л) для печи с платформой: а – без химической модификации и б – при добавлении Pd в раствор МЗ.

Fig. 10.6. Comparison of the integrated absorbances for the elements in M3 (50mg/L) and M1 (20mg/L) solutions in a platform furnace: a – without and b – with Pd addition in M3 solution.

диаграмм 10.1 и 10.5 показывает, что в обеих SF и PF печах без модификатора сигналы абсорбции в пробе МЗ задержаны относительно М1, то есть соответствуют более высоким температурам подложки. В работе [97] подобный эффект при атомизации сухого остатка водного раствора  $MgCl$  интерпретировали как свидетельство гидролиза с образованием при высушивании и последующем нагреве термически устойчивого гидроксихлорида  $Mg(OH)Cl$ . По-видимому, аналогичные реакции могут осуществляться и для других элементов. Сдвиг испарения за счет платформы для ряда металлов сопровождается только изменением формы сигналов, а для Al, Ca и Na заметным увеличением интегральной абсорбции.

Заклучение о полноте атомизации металлов пробы М1 в PF печи (рис. 10.2) позволяет оценить характер испарения элементов галоидсодержащей пробы МЗ в той же печи без и при наличии воздействия модификатора. Соответствующие величины интегральной абсорбции  $Q^{PF}(M3)$  и  $Q^{PF}(M3, Pd)$  для сигналов (рис. 10.5) представлены на диаграммах рис. 10.6 а, и б в виде зависимости от  $Q^{PF}(M1)$  для элементов пробы М1 в PF печи. Диаграмма а соответствует исходной концентрации кислот (15 % HCl и следы HF) в растворе, содержащем 50 мг/л каждого из 20 элементов и б – для того же раствора, содержащего дополнительно 100 мг/л палладия.

Диаграмма на рис. 10.6, а для PF печи без модификатора свидетельствуют о полной атомизации Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn из растворов, содержащих соляную и фтористоводородную кислоты.



Существенное уменьшение сигналов абсорбции для Al, Ca, Mg и Na связано с присутствием в парах пробы молекул хлоридов и фторидов этих металлов. Рис. 10.6, *a* показывает, что, несмотря на увеличение сигналов абсорбции для Al, Ca и Na (рис. 10.5) проблему полноты атомизации этих элементов применение RF печи не решает (по крайней мере, в случае коммерческой печи, использованной в экспериментах).

При совместном введении в атомизатор пробы МЗ и палладия сигналы абсорбции сдвигаются к низким температурам, более характерным для атомизации нитратной пробы. Эффект модификации проявляется в селективном для разных элементов усилении или ослаблении измеряемых сигналов (рис. 10.5). Разброс относительных величин интегральной абсорбции при испарении пробы в присутствии Pd указывает на вариации степени атомизации элементов (рис. 10.6, *b*), неприемлемые при одновременном многоэлементном анализе.

Приведенные результаты показывают, что при прямом одновременном определении концентрации элементов в растворах на уровне единиц и десятков мг/л химическая модификация пробы палладием не приводит к положительным результатам. Более того, введение в зону реакции избытка металла затрудняет процесс восстановления компонентов пробы углеродом подложки. Относительно использования других модификаторов [190], можно ожидать, что селективность воздействия на атомизацию отдельных элементов сделает нецелесообразным их использование при одновременном определении. По-видимому, более перспективным следует считать развитие технологии атомизации с использованием принципов и элементов конструкций, рассмотренных в разделе 2.2.

### 10.3 Альтернативные атомизаторы и примеры одновременного многоэлементного анализа

**Печь с балластом-коллектором.** В коммерческих трубчатых печах с платформой распределение температур между самой печью, платформой и газом в просвечиваемой полости в момент испарения пробы зависят от скорости резистивного нагрева тела печи. Эти факторы, а также геометрия просвечиваемой зоны определяют плотность и степень диссоциации паров в импульсе атомизации. При приемлемой мощности питания темп нагрева зависит от способа подвода энергии (продольного или поперечного) и массы печи с объемом полости, достаточным для размещения платформы. Скорость нагрева может быть увеличена за счет снижения массы печи, при уменьшении поперечного сечения просвечиваемой полости, однако при этом требуется замена платформы на альтернативную подложку, обеспечивающую, подобно платформе, задержку испарения относительно нагрева газа в полости.

Среди вариантов ЕТ атомизаторов, рассмотренных во второй главе, миниатюрная печь с кольцевым балластом-коллектором из углеродного волокна [108] (рис. 2.5, *a*) демонстрирует целый ряд преимуществ по сравнению с коммер-

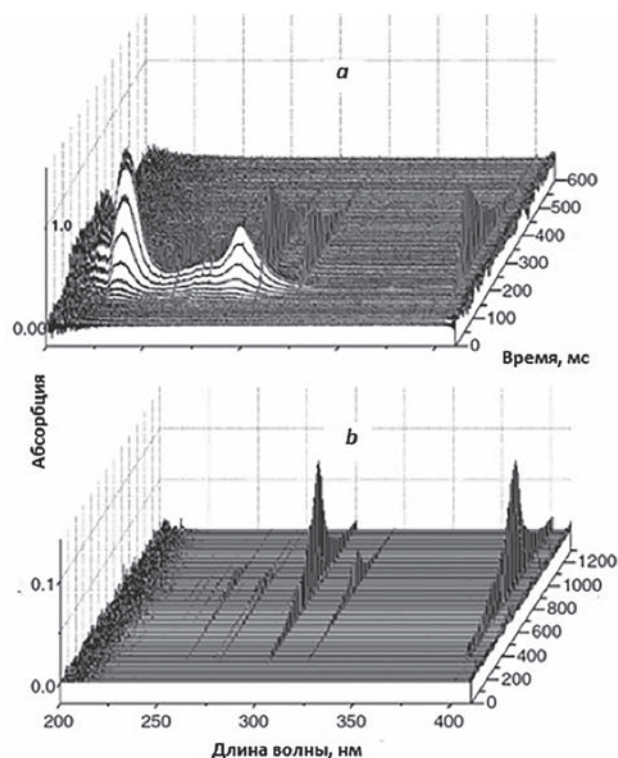


Рис. 10.7. Спектры паров 0.5 мкг In в печи (рис. 2.5) без коллектора (*a*) и с коллектором из углеродного волокна (*b*).

Fig. 10.7 Vapor spectra of 0.5 µg In in the furnace (Fig. 2.5) without- (*a*) and with carbon fiber collector (*b*).

ческой печи. Уменьшение диаметра печи до 2.5 мм при длине 18 мм позволяет реализовать высокую скорость нагрева (8-11 К/мс) и, соответственно, снизить предел обнаружения за счет сокращения времени регистрации. Распределение пробы по большой поверхности углеродного волокна в центре печи обеспечивает благоприятные условия для восстановительных реакций, а задержка испарения элементов, вплоть до легколетучих, способствует повышению степени атомизации паров. В качестве примера эффективности предложенного приема на рис. 10.7 из работы [108] приведено сравнение 3D спектров атомизации индия в простой печи и в той же печи с коллектором. Здесь показано, что спектры газообразных оксидов индия, доминирующие при низких температурах на диаграмме *a*, полностью отсутствуют на диаграмме *b*, при этом атомные спектры сдвинуты по времени к более высоким температурам.

При анализе трех стандартных образцов водопроводной воды (табл. 10.1, *a*) градуировку проводили с помощью многоэлементных растворов М1. Для 29 из 33 измерений результаты соответствовали данным сертификатов в пределах отклонения от 1 до 25 %, независимо от концентрации конкретного элемента. Все значимые отклонения выглядели случайными, не связанными с каким-либо типом спектральных или химических помех.

Возможности одновременного определения при значительной разнице в концентрациях элементов были продемонстрированы на примерах анализа образцов грунтовых вод, а также растворов стандартных образцов медной и урановой руды для эмиссионного ICP анализа (табл. 10.1, *b* и *c*).

Таблица 10.1

Содержание элементов в анализируемых пробах

Table 10.1

Content of the elements in the analysed samples

| Элемент, линия, нм | Содержание элементов          |                           |                                |                                |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                    | <i>a</i>                      | <i>b</i>                  | <i>c</i>                       | <i>d</i>                       |
|                    | СО, вода <sup>*1</sup> , мг/л | Вода <sup>*2</sup> , мг/л | СО руды <sup>*3</sup> , % масс | СО угля <sup>*4</sup> , % масс |
| Al 309.27          | - <sup>*5</sup>               | -                         | 4.7÷6.3                        | 1.3÷13                         |
| Al 237.31          | 0.06÷0.87                     | 0.02÷>12                  | -                              | -                              |
| Be 234.86          | 0.07÷0.41                     | -                         | (2÷8)·10 <sup>-4</sup>         | -                              |
| Bi 223.06          | -                             | -                         | (4÷8.5)·10 <sup>-4</sup>       | -                              |
| Ca 239.86          | -                             | 3.1÷15                    | 0.5÷4                          | -                              |
| Cd 228.8           | 0.5÷0.8                       | -                         | -                              | -                              |
| Co 240.72          | 0.02÷0.4                      | -                         | -                              | -                              |
| Cr 359.35          | -                             | 0.005÷0.02                | (2÷7)·10 <sup>-3</sup>         | -                              |
| Cu 324.75          | 0.5÷0.7                       | 0.02÷0.025                | 0.03÷0.6                       | (6÷18)·10 <sup>-4</sup>        |
| Fe 248.32          | 0.05÷0.45                     | 1.7÷0.03                  | 0.3÷10                         | 0.2÷2.7                        |
| Ga 287.42          | -                             | -                         | (1÷2)·10 <sup>-3</sup>         | -                              |
| Mg 202.58          | -                             | 2÷80                      | -                              | 0.07÷0.3                       |
| Mn 279.48          | 0.25÷0.42                     | 0.02÷0.12                 | 0.04÷0.09                      | (22÷160)·10 <sup>-4</sup>      |
| Ni 232.00          | 0.05÷1.1                      | 0.06÷0.01                 | 0.008÷0.016                    | -                              |
| Pb 283.31          | 0.15÷0.26                     | -                         | (5÷20)·10 <sup>-4</sup>        | -                              |
| V 318.40           | 0.25÷0.42                     | -                         | -                              | -                              |
| Zn 213.96          | 0.2÷0.52                      | -                         | -                              | -                              |

Примечания: <sup>\*1</sup> – стандартные образцы водопроводной воды с введенными примесями: PTS13-00044.001-003, SABS, South Africa; <sup>\*2</sup> – грунтовые воды из 4-х скважин (спектры, рис. 7.4); <sup>\*3</sup> – растворы стандартных образцов медной и урановой руды: OREAS 902-904 и OREAS 101a, 102a, Ore Research & Exploration Pty Ltd, Australia (спектры, рис. 10.8); <sup>\*4</sup> – стандартные образцы угля: SARM 18-20 и золы SABC 106, SABS, South Africa; «-» – данные отсутствуют.

Спектры четырех образцов грунтовых вод представлены на рис. 7.4. Во всех спектрах, помимо атомных линий Ca, Mg и Na, доминирующими являются полосы NaCl/KCl, SiO<sub>2</sub>, а в образце № 4, дополнительно, линии Al, полосы AlCl и AlF и континуум при длинах волн ниже 210 нм. Прямое определение элементов проводили по наиболее чувствительным линиям, за исключением линии Mg 285.21 нм из-за высокого содержания элемента и Ca 227.55 нм из-за наложения полосы AlF с максимумом при 227.47 нм. Градуировка данных с помощью многоэлементных растворов M1 и M3 показала близкие (в пределах 25 % отклонения) результаты, исключая определение Al в образце № 4. Диапазон концентраций при прямом одновременном определении разных элементов составил три порядка.

Стандартные образцы медных и урановых руд, предназначенные для ICP OES анализа, представляли собой растворы исходного материала в четырех кислотах (HF, HCl, HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>) с концентрациями элементов, различающимися вплоть до четырех порядков. Соответствующие спектры, показанные на рис. 10.8, имеют сходную структуру, в которой доминируют атомные линии Al и полосы AlCl/AlF. При градуировке с помощью многоэлементных растворов M1 и M3 для всех элементов, кроме Al, отклонение результатов измерений от данных сертификатов составило 5-25 %; для Al наблюдалось систематическое занижение результатов за счет молекулярных фракций на 30-40 %. Сходство спектров для всех образцов, подвергнутых одинаковой химической обработке, позволило нормировать результаты измерений к сертифицированным данным одного из растворов (OREAS 903). При этом систематическое отклонение по Al для остальных 4

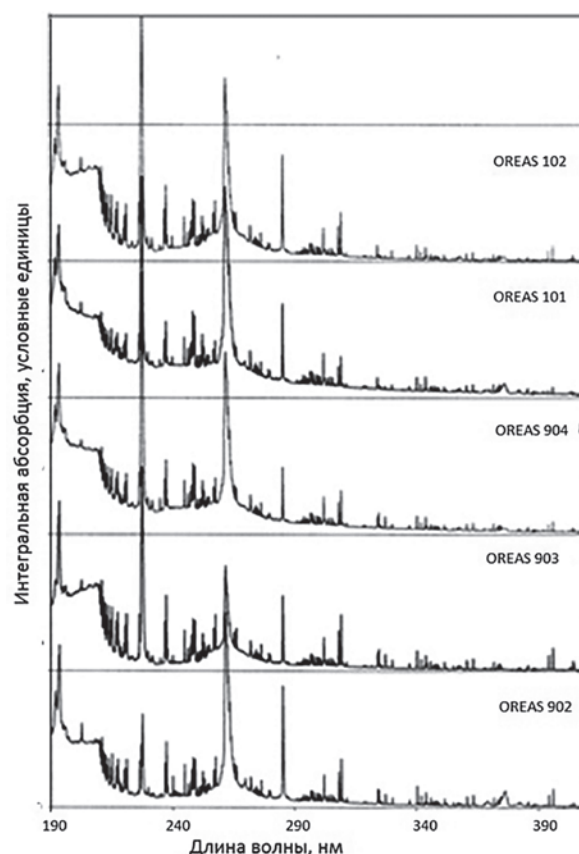


Рис. 10.8. Спектры поглощения паров СО медных и урановых руд, введенных в печь с коллектором в виде растворов в 4х кислотах.

Fig. 10.8. Absorption vapor spectra of copper and uranium ores Reference Materials dissolved in 4 acids in the furnace furnished with a carbon fiber collector.

из 5 образцов было устранено, а для других элементов погрешность уменьшилась до 5-10 %.

Аналитические возможности атомизатора графитовая печь с балластом-коллектором при одновременном многоэлементном определении пока еще изучены недостаточно. Тем не менее, опыт использования атомизатора в LS ET AAS подтверждает перспективы этой технологии. Большая емкость коллектора из углеродного волокна или тонкой проволоки тугоплавкого металла позволяет варьировать объем дозируемого раствора, сохраняя пробу в центре печи. Коллектор предотвращает растекание и внедрение раствора в поры стенки печи, что особенно важно при анализе органических жидкостей, и в кристаллическую решетку графита с образованием карбидов и межслойных соединений. Коллектор может быть легко адаптирован к существующим типам коммерческих атомизаторов.

**Печь с графитовым фильтром.** Атомизатор печь с с графитовым фильтром (рис. 2.7, с и d) использовали в LS и HR-CS ET AAS спектрометрии для анализа пищевых продуктов, биоматериалов и жидких топлив, а также для определения ртути [163-173]. Дополнительно, перспективы применения атомизатора при многоэлементном анализе можно обозначить исходя из опыта определения Al, Fe, Mg, Cu и Mn, а также S в стандартных образцах угля на уровне от 1 до  $10^{-4}$  % мас. [161, 164].

Спектральный анализ твердых или жидких органических веществ, содержащих высокотемпературные фракции (уголь, нефть), независимо от конкретного метода и аппаратуры, затруднен из-за спектральных помех, сопровождающих пиролиз основы пробы. Длительная и трудозатратная процедура пробоподготовки

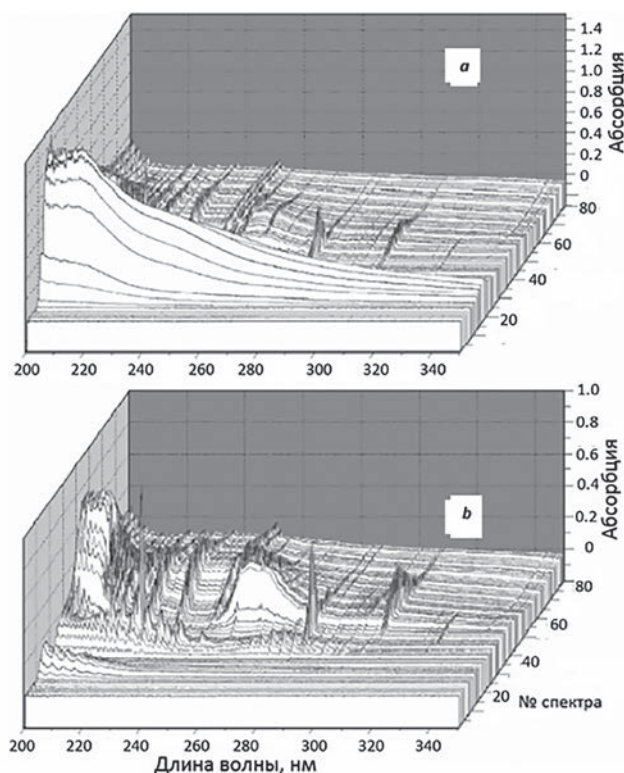


Рис. 10.9. 3D спектр паров пробы СО угля (SARM 18), введенной в печь с графитовым фильтром в виде водной суспензии, содержащей 0.4 mg угольного порошка, после пиролиза при 500 (a) и 600 °C (b).

Fig. 10.9. 3-d vapor spectrum of Reference Material coal (SARM 18, 0.4 mg) injected in a filter furnace as slurry in water, after pyrolysis at 500 (a) and 600 °C (b).

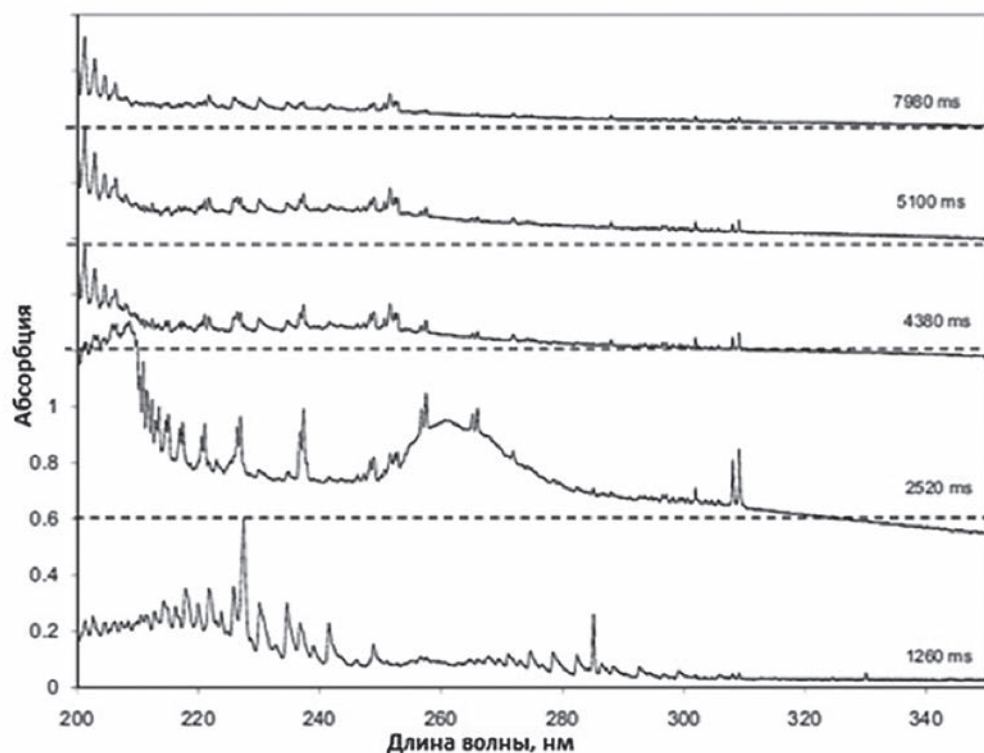


Рис. 10.10. Спктры поглощения при испарении пробы угля (SARM 18) в печи с графитовым фильтром.

Fig. 10.10. Vapor absorption spectra of coal (SARM 18) in a filter furnace.



в стандартном методе химико-спектрального анализа угля, рекомендованном ASTM (American Standards for Testing and Materials), включает озоление до достижения постоянной массы и растворение остатка в смеси кислот [299, 300]. На этой стадии применение ICP AES спектрометрии позволяет определять элементы в растворе в широком интервале концентраций.

С другой стороны, возможности LS или HR-CS ET AAS анализа суспензий позволяют рассчитывать на упрощение процедуры пробоподготовки. В этом случае, однако, затруднения вызывает необходимость многократного разбавления суспензий для согласования определяемой концентрации с рабочим диапазоном прибора или для уменьшения спектральных помех. Применение многоэлементного LR-CS ET AAS спектрометра, оборудованного атомизатором – печью с графитовым фильтром, снимает указанные проблемы.

Возможности подавления помех при фильтрации паров через нагретый графит иллюстрируют примеры 3D спектров пробы угля SARM-18 на рис. 10.9 [164]. Диаграммы *a* и *b*, соответствуют атомизации пробы, введенной в печь с фильтром в виде суспензии, содержащей 0.4 мг угля, после пиролиза при 500 и 600 °C. На диаграмме *b* непрерывный спектр помехи отсутствует. Подъем температуры сопровождается последовательным появлением молекулярных полос NO, CN, различных соединений серы и, далее, атомных линий элементов.

Несмотря на технические и методические недочеты, свойственные ранней стадии разработки метода, в работах [161, 164] показано, что при простой пробоподготовке возможно прямое одновременное определение элементов в угле в пределах 3-4 порядков концентраций (табл. 10.1, *d*). Визуализация эволюции спектров позволяет идентифицировать молекулярные спектры и найти наиболее интенсивные полосы для оценки анионного состава пробы. Так, при анализе угля серия дискретных полос в области 200 нм (рис. 10.10) была использована для оценки содержания серы [161].

## 11. Заключение

Возможность одновременного CS-ET AAS определения до 10-15 элементов в диапазоне концентраций от сотых долей до 20-100 мг/л показана на примере экспериментальной установки со спектрометром сравнительно низкого разрешения. Соответствующий коммерческий прибор может заменить в аналитических лабораториях пламенные АА и, отчасти, ICP эмиссионные анализаторы. Простота оптической схемы, возможность прямого анализа твердых проб и органических жидкостей, универсальность градуировки, быстрота определения, отказ от использования горючих газов и малый расход аргона предоставляют ряд дополнительных преимуществ перед существующими приборами и методами элементного состава веществ.

Решение проблем стабилизации излучения источников и быстродействия систем регистрации при создании CS ET АА спектрометра более высокого разрешения, позволит увеличить чувствительность и точность

определения элементов. С другой стороны, прибор высокого разрешения предоставит возможность систематизации спектров поглощения атомных и молекулярных паров, а соответствующая доработка алгоритма расчетов – улучшить методику коррекции атомного поглощения и расширить круг определяемых элементов включая неметаллы.

Для обоих типов приборов, как высокого, так и низкого разрешения, центральной задачей является усовершенствование техники пробоотбора и формирования поглощающего слоя на основе изучения механизмов атомизации. В этом плане, визуализация динамики развития спектров поглощения при испарении проб предоставляет уникальную возможность получения информации о физико-химических процессах при температурах 1500-2500 °C, включая реакции термодиссоциации, восстановления, взаимодействия веществ с подложкой, испарения, транспорта паров и других, определяющих аналитические характеристики метода. Проведенные исследования позволяют надеяться, что дальнейшее усовершенствование техники атомизации и алгоритмов обработки спектров поглощения предоставит возможность реализовать перспективу многоэлементного CS ET AAS определения с постоянной градуировкой прибора.

## Аббревиатуры

- AAS – Atomic Absorption Spectrometry, атомно-абсорбционная спектрометрия;
- AES – Atomic Emission Spectrometry, атомно-эмиссионная спектрометрия;
- ET AAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия;
- CCD – Charge Coupled Device, прибор с зарядовой связью (ПЗС);
- CS – Continuum Source, источник излучения с непрерывным спектром;
- GTA – Graphite Tube Atomizer, графитовая трубчатая печь – атомизатор;
- HR – High Resolution, высокое разрешение (для приборов с полушириной аппаратной функции 1-10 пм);
- ICP – Inductively Coupled Plasma, индуктивно связанная плазма;
- LOD – Limit Of Detection, предел обнаружения;
- LR – Low Resolution (для приборов с полушириной аппаратной функции более 100 пм);
- LS – Line Source, источник излучения с линейчатым спектром;
- STPF – Stabilized Temperature Platform Furnace (печь с платформой со стабилизацией температуры);
- PDA – Photodiode Array, фотодиодная линейка;
- PMT – Photomultiplier Tube, фотоумножитель, ФЭУ.

## Обозначения

- $\bar{A}(\lambda, t)$  – абсорбция излучения парами пробы;
- $A(\lambda, t)$  – атомная абсорбция;
- $A^F(\lambda)$  – контур линии поглощения на выходе спектрального прибора;

$A(p, n)$ ,  $A(p, n)$  – абсорбция, усредненная в пределах спектральной области одного пикселя и времени одного опроса;  
 $A'(p, n)$  – амплитуда флуктуаций абсорбции, обусловленных дробовым шумом  
 $A^{bl}(p, n)$  – амплитуда флуктуаций абсорбции в холостом опыте;  
 $a$  – параметр, характеризующий отклонение градуировочного графика от линейной регрессии;  
 $Bg(\lambda, t)$  – спектральный фон;  
 $in$  – внутренний поток аргона в GTA;  
 $D_T$  – коэффициент диффузии паров металла в аргоне;  
 $D^f$  – внутренний диаметр GTA;  
 $E_a$  – энергия активации процесса атомизации;  
 $F(\lambda)$  – аппаратная функция спектрометра;  
 $h$  – скорость нагрева GTA;  
 $I_0(\lambda)$  и  $I(\lambda, t)$  – интенсивность излучения до и после прохождения поглощающего слоя паров пробы;  
 $I_r(\lambda, t)$  – интенсивность резонансного излучения из поглощающего объема;  
 $J(t)$  – поток испарения определяемого элемента, включая молекулярные фракции;  
 $k(T^s)$ ,  $k_0$  – скорость атомизации, заданная уравнением Аррениуса (3.6);  
 $L^f$  – длина GTA;  
 $M^{p,b}$  – масса платформы или балласта;  
 $M_n O_m$ ,  $M(c, g)$  – оксид или металл в конденсированной (condensed) или газовой (gas) фазе;  
 $M_2(g)$  – димер металла в газовой фазе;  
 $MC(c)$  – углеродсодержащее соединение металла в конденсированной фазе;  
 $N_0$  – содержание определяемого элемента в пробе;  
 $N_{M(g)}(t)$ ;  $N_{MO(c)}(t)$ ;  $N_{MC(c)}(t)$  – содержание определяемого элемента в GTF в конденсированном состоянии в виде металла, оксида и углеродсодержащего соединения;  
 $N_{M(g)}(t)$ ;  $N_{MO(g)}(t)$ ;  $N_{M2(g)}(t)$  – содержание определяемого элемента в GTF в газообразном состоянии в виде свободного металла, оксида и димера;  
 $N_\Sigma(t)$  – суммарное содержание атомов и молекул определяемого элемента в полости GTF;  
 $n^0$  – равновесная концентрация паров элемента в граничном слое;  
 $n$  – номер опроса CCD линейки;  
 $P$  – давление газа в поглощающем объеме;  
 $p$  – номер пикселя CCD линейки;  
 $S$  – интегральная по контуру атомной линии абсорбция;  
 $S^{p,b}$  – площадь поверхности платформы или балласта;  
 $T^f$ ,  $T_a^f$  и  $T_p^f$  – номинальные температуры печи, в том числе на стадиях атомизации и пиролиза;  
 $T^{p,b}$  – температура платформы или балласта;  
 $T^s$ ,  $T^g$  – температуры поверхности испарения и газа в полости печи;  
 $t$  – время;  
 $\alpha$  – показатель степени температурной зависимости коэффициента диффузии (3.3);  
 $\delta\lambda^A$  – полуширина линии поглощения;  
 $\delta\lambda^F$  – полуширина инструментального контура спектрального прибора;  
 $\lambda$  – длина волны;

$\lambda_0$  – длина волны в центре инструментального контура линии поглощения;  
 $v(t)$  – скорость массопереноса;  
 $\tau$  – среднее время пребывания паров в зоне поглощения;  
 $\gamma/4\pi$  – телесный угол, заданный апертурой пучка света.

## Литература

- Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis // Spectrochim. Acta. 1955. V. 7. P. 108–117.
- Welz B., Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry, 3<sup>rd</sup> edn. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 p.
- L'vov B.V. The analytical use of atomic absorption spectra // Spectrochim. Acta. 1961. V.17, №7. P. 761–770.
- Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette // Spectrochim. Acta. Part B. 1967. V.23, № 4. P. 215–226.
- Hiftie G. Atomic absorption spectrometry – has it gone or where is it going? // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V. 4. P. 117–122.
- Kirchhoff G. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht // Annalen der Physik und Chemie. 1860. V. 109, № 1. P. 275–301.
- Bunsen R.W., Kirchhoff G.R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungenspectrum Observations // Annalen der Physik und Chemie. 1860. V. 110, № 5. P. 161–189.
- Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 296 p.
- Welz B., Vale M.G.R., Pereira E.R., Castilho I.N.B., Dessuy M.B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review // J. Braz. Chem. Soc. 2014. V. 25, № 5. P. 799–821.
- Harnly J.M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 137–146.
- Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. V. 61, № 9. P. 1015–1030.
- Atomic Spectra Database [электронный ресурс]: <http://physics.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> (дата обращения 20.09.2018).
- Mitchell A., Zemansky M. Resonance Radiation and Excited Atoms. Cambridge: Cambridge University Press, 1931. 335 p.
- L'vov B.V. Atomic Absorption Spectrochemical Analysis. London: Adam Hilger, 1970. 324 p.
- Гринштейн И.Л., Кацков Д.А., Ходорковский М.А. Исследование интенсивностей и контуров эмиссионных линий ламп с полым катодом ЛСП-1 при различных токах разряда // Журн. Прикл. Спектроскопии. 1986. Т. 44, № 4. С. 554–560.
- Гринштейн И.Л., Кацков Д.А., Ходорковский М.А. Сдвиги линий поглощения Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ga, In, Mg и Sr в условиях атомно-абсорбционных измерений // Журн. Прикл. Спектроскопии. 1986. Т. 44, № 5. С. 728–733.
- Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochim. Acta. Part B. 2012. V. 71–72, P. 14–23.
- Winefordner J.D., Fitzgerald J.J., Omenetto N. Review of multielement atomic spectroscopic methods // Appl. Spectrosc. 1975. V. 29, № 5. P. 369–383.
- McGee W.W., Winefordner J.D. Use of a continuum source of excitation, an argon–hydrogen-flame, and an extended flame cell for atomic absorption flame spectrophotometry // Anal. Chim. Acta. 1967. V. 37. P. 429–435.

20. De Galan L., McGee W.W., Winefordner J.D. Comparison of line and continuous sources in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1967. V. 37. P. 436–444.
21. Winefordner J.D. The effect of spectrometer slit width on intensity of atomic emission lines in emission flame photometry and the effect of source line width on absorbance of atomic absorption lines in absorption flame photometry // *Appl. Spectrosc.* 1963. V.17, № 5. P. 109–111.
22. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Background corrections in long path atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, № 4. P. 601–603.
23. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Spectral interferences in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1966. V.38, № 4. P. 585–587.
24. Львов Б.В., Кабанова М.А., Кацков Д.А., Лебедев Г.Г., Соколов М.А. Учет спектральных помех при атомно-абсорбционных измерениях с графитовой кюветой // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1968. Т. 8, № 8. С. 200–204.
25. Hendrikx-Jongerius C., DeGalan L. Practical approach to background correction and temperature programming in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 87. P. 259–271.
26. Slavin W., Carnrick G.R., Koirtyohann S. R. Background Correction in Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) // *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1988. V. 19. P. 95–134.
27. Furuta N., Haraguchi H., Fuwa K. Multielement analysis by continuum source atomic absorption spectrometry with the aid of analog data treatment // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 8. P. 1263–1265.
28. Haraguchi H., Furuta N., Yoshimura E., Fuwa K. Analog data treatment of spectra in flame absorption and emission spectrometry // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 14. P. 2066–2069.
29. Fassel V.A., Mossotti V.G., Grossmann W.E.L., Knisely R.N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1966. V. 22, № 2. P. 347–357.
30. Svoboda V. Use of light frequency modulation of continuum source in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1968. V. 40, № 8. P. 1384–1385.
31. Nitis G.J., Svoboda V., Winefordner J.D. An oscillating interferometer for wavelength modulation in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1972. V. 27, № 8. P. 345–363.
32. Veillon C., Merchant P. Jr. High resolution atomic absorption spectrometry with a scanning Fabry–Perot interferometer // *Appl. Spectrosc.* 1973. V. 27, № 5. P. 361–365.
33. O'Haver T.C., Harnly J.M., Zander A.T. Comparison of radiant power of the Eimac xenon arc lamp and hollow cathode lamp sources // *Anal. Chem.* 1978. V. 50, № 8. P. 1218–1221.
34. Cochran R.L., Hieftje G.M. Spectral and noise characteristics of a 300-Watt Eimac arc lamp // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 13. P. 2040–2043.
35. Snellemann W. An a.c. scanning method with increased sensitivity in atomic absorption analysis using a continuum primary source // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1968. V. 23, № 6. P. 403–411.
36. Harnly J.M., O'Haver T.C. Background correction for the analysis of high-solids samples by graphite furnace atomic absorption // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 14. P. 2187–2193.
37. Harnly J.M., O'Haver T.C., Golden B., Wolf W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1979. V. 51, № 12. P. 2007–2014.
38. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 8. P. 933A–943A.
39. Harnly J.M., O'Haver T.C. Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1981. V. 53, № 8. P. 1291–1298.
40. O'Haver T.C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects // *Analyst*. 1984. V. 109. P. 211–217.
41. O'Haver T.C., Messmann J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry // *Prog. Anal. Spectrosc.* 1986. V. 9. P. 483–503.
42. Miller-Ihli N.J. Simultaneous multielement atomic-absorption analysis of biological materials // *Talanta*. 1990. V. 37, № 1. P. 119–125.
43. Славный В.А., Субочев А.И., Могилевский А.Н. Некоторые методы регистрации спектральных линий // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1976. Т. 25, № 6. С. 984–989.
44. Славный В.А., Астафьев П.Н., Могилевский А.Н., Субочев А.И., Фабелинский Ю.И. Установка для атомно-абсорбционного анализа с источником излучения с непрерывным спектром // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1977. Т. 26, № 4. С. 584–588.
45. Абрамсон И.С., Астафьев П.Н. Могилевский А.Н., Славный В.А., Субочев А.И. Многоканальная установка для анализа веществ по атомным спектрам // *Оптико-механическая промышленность*. 1979. Т. 8. С. 18–21.
46. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Echelle-spectrometer/imagedissector system for elemental quantitation by continuous-source atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 199. P. 253–257.
47. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Multielement continuum-source atomic-absorption spectrometry with an echelle-spectrometer/imagedissector system // *Talanta*. 1989. V. 36, № 1-2. P. 133–139.
48. Jones B.T., Smith B.W., Winefordner J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection // *Anal. Chem.* 1989. V. 61, № 15. P. 1670–1674.
49. Fernando R., Jones B.T. Continuum-source graphite-furnace atomic absorption spectrometry with photodiode array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 6. P. 615–626.
50. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Continuum source atomic absorption spectrometry with a pulsed source and a photodiode array detector // *J. Anal. At. Spectrom.* 1989. V. 4. P. 673–674.
51. Smith C.M.M., Harnly J.M., Moulton J.M., O'Haver T.C. High current pulsing of a xenon arc lamp for electrothermal atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 419–425.
52. Harnly J.M. The effect of spectral bandpass on signal-to-noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry with a linear photodiode array detector // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1993. V. 48, № 6-7. P. 909–924.
53. Smith C.M.M., Harnly J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 4. P. 387–398.
54. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Signal to noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array to monitor sub-nanometre wavelength intervals // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 145–150.
55. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1055–1079.
56. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1277–1284.
57. Harnly J.M., Fields R.E. Solid-state array detectors for analytical spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1997. V. 51, № 9. P. 334A–351A.
58. Florek S., Becker-Ross H., Florek T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 3-4. P. 269–271.
59. Becker-Ross H., Florek S. Echelle spectrometers and charge-coupled devices // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1997. V. 52, № 9-10. P. 1367–1375.
60. Becker-Ross H., Okrusch M., Florek S., Heitmann U. Huang M.D. Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured



background in flame atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2002. V. 57, № 10, P. 1493–1504.

61. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Direct determination of total sulphur in wine using a continuum-source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382, № 8. P. 1877–1881.

62. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 338–345.

63. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006 V. 21. P. 346–349.

64. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61, № 2. P. 181–188.

65. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part I: fluorine // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61, № 5. P. 572–578.

66. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of Halogens via Molecules in the Air-Acetylene Flame Using High-Resolution Continuum Source Absorption Spectrometry, Part II: Chlorine // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. V. 61, № 8. P. 959–964.

67. Harnly J.M. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 5-6. P. 501–509.

68. Harnly J.M., Smith C.M.M., Wichems D.N., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., Radziuk B. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 617–627.

69. Schuetz M., Murphy J., Fields R.E., Harnly J.M. Continuum source – atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. V. 55, № 12. P. 1895–1912.

70. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 137–141.

71. Heitmann U., Becker-Ross H. Atomabsorptions-Spektrometrie mit einem Kontinuumsstrahler (CS-AAS) // *GIT Labor-Fachz.* 2001. V. 7. P. 728–731.

72. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross H., Huang M.D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2002. V. 57, № 6. P. 1043–1055.

73. Welz B., Lepria F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M.D., Okruss M., Becker-Ross H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review // *Anal. Chim. Acta*. 2009. V. 647, № 2. P. 137–148.

74. Gilmutinov A.Kh., Harnly J.M. Multidimensional integration of absorbances: an approach to absolute analyte detection // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1998. V. 53, № 6-8. P. 1003–1014.

75. Harnly J.M., Gilmutinov A.Kh., Schuetz M., Murphy J. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially

resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 1241–1252.

76. Ozcan M., Akman S., Schuetz M., Murphy J., Harnly J.M. The spatial distribution and photometric and analytical accuracy of Sn determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry in the presence of sulphates and palladium // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 515–523.

77. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабузов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А., О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1. P. 148–153.

78. Вщенко П.В., Болдова С.С., Лабузов В.А., Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1. P. 153–157.

79. Лабузов В.А., Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1. P. 12–22.

80. Florek S., Becker-Ross H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 145–147.

81. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Weisse R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 3-4. P. 300–303.

82. Salomon S., Giamarchi P., Le Bihan A., Becker-Ross H., Heitmann U. Improvements in the determination of nanomolar concentrations of aluminium in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. V. 55, № 8. P. 1337–1350.

83. Heitmann U., Schütz M., Becker-Ross H., Florek S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1095–1105.

84. Heitmann U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2007. V. 62, № 11. P. 1222–1230.

85. Resano M., Flórez M.R., García-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2013. V. 88, № 1. P. 85–97.

86. Geisler S., Okruss M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. V. 107, № 1. P. 11–16.

87. Сайт фирмы «Energetiq». [Электронный ресурс]: <http://www.energetiq.com> (дата обращения 20.09.2018).

88. Dittrich K., Vorberg B., Funk J., Beyer V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. V. 39, № 2-3. P. 349–363.

89. Tittarelli P., Lancia R., Zerlia T. Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode array detection // *Anal. Chem.* 1985. V. 57, № 9. P. 2002–2005.

90. Tittarelli P., Lavorato G. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules // *Anal. Chim. Acta*. 1987. V. 201. P. 59–65.

91. Tittarelli P., Biffi C., Kmetov V. Vaporization of silicon and germanium as molecular-species in electrothermal atomizers // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 443–449.

92. Majidi V., Ratliff J., Owens M. Investigation of transient molecular absorption in a graphite-furnace by laser-induced plasmas // *Appl. Spectrosc.* 1991. V. 45, № 3. P. 473-476.
93. Ratliff J., Majidi V. Simultaneous measurement of the atomic and molecular absorption of aluminium, copper, and lead nitrate in an electrothermal atomizer // *Anal. Chem.* 1992. V. 64, № 22. P. 2743-2750.
94. Xu N., Majidi V. Wavelength-resolved and time-resolved investigation of laser-induced plasmas as a continuum source // *Appl. Spectrosc.* 1993. V. 47, № 8. P. 1134-1139.
95. Daminelli G., Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Tittarelli P. Characterization of the vapour-phase molecular and atomic absorption from sea water matrices in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 6-8. P. 945-964.
96. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1: Alkali halides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 669-682.
97. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Kantor T. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: magnesium chloride // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 683-697.
98. Katskov D.A., Daminelli G., Tittarelli P. Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 7. P. 1045-1062.
99. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 13. P. 1801-1811.
100. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 3: alkaline earth fluorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 10. P. 1577-1590.
101. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 1. P. 57-67.
102. Mofolo R.M., Katskov D.A., Tittarelli P., Grotti M. Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 4. P. 375-391.
103. Mofolo R.M., Canario C.M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 3. P. 423-438.
104. Katskov D.A., Lemme M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 6: Sulfur // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 1. P. 101-114.
105. Lemme M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 7: Alkaline metal sulphates and sulphides // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2004. V. 59, № 1. P. 115-124.
106. Katskov D., Khanye G.E. Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept // *S. Afr. J. Chem.* 2010. V. 63. P. 45-57.
107. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. V. 105. P. 25-37.
108. Katskov D., Sadagov Yu. Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. V. 66, № 6. P. 451-460.
109. Katskov D. The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination // *Trends in Applied Spectroscopy.* 2012. V. 9. P. 17-40.
110. Кацков Д., Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85, № 1 (В печати).
111. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 13. P. 1821-1829.
112. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Sample transport efficiency with electrothermal vaporization and electrostatic deposition technique in multi-element solid sample analysis of plant and cereal materials // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 5. P. 449-460.
113. Hermann G. Coherent forward scattering atomic spectrometry // *Anal. Chem.* 1992. V. 64, № 10. P. 571A-579A.
114. Frech W. Recent developments in atomizers for electrothermal atomic absorption spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 355, № 5-6. P. 475-486.
115. Jackson K.W. (Editor) *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry.* Wiley-VCH, 1999. 484 p.
116. Chakrabarti C.L., Chang S.B., Lawson S.R., Bertels P.C. Studies on the capacitive discharge technique in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 9-11. P. 1195-1208.
117. Lundgren G., Lundmark L., Johansson G. Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 8. P. 1028-1032.
118. Siemer D.D., Frech W. Improving the performance of the CRA atomizer by reducing the rate of diffusional atom loss and delaying analyte volatilization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 261-269.
119. Güell O.A., Holcombe J.A. Analytical application of Monte Carlo techniques // *Anal. Chem.* 1990. V. 62, № 9. P. 529A-542A.
120. Güell O.A., Holcombe J.A., Rademeyer C. Effect on electrothermal atomization signals of contoured tube shapes and isothermality // *Anal. Chem.* 1993. V. 65, № 6. P. 748-751.
121. Rademeyer C.J., Human H.G.C., Faure P.K. The dynamic wall and gas temperature distribution in graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 5. P. 439-452.
122. Сайт фирмы «Photron» [Электронный ресурс]: <https://www.photronlamp.com> (Дата обращения 20.09.2018)
123. Сайт компании «AnalyticalWest Inc.» [Электронный ресурс]: <https://www.analyticalwest.com> (Дата обращения 20.09.2018)
124. Львов Б.В., Пелиева Л.А., Шарнопольский А.И. Снижение влияния основы при атомно-абсорбционном анализе растворов в трубчатых печах при испарении пробы с графитовой подложки // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1977. Т. 27, № 3. С. 395-399.
125. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The L'vov platform for furnace atomic absorption analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1980. V. 35, № 11-12. P. 701-714.
126. Koirtz Johann S.R., Gidding R.C., Taylor H.E. Heating rates in furnace atomic absorption using the L'vov platform // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 407-413.
127. Welz B., Sperling M., Shlemmer G. Spatially and temporally resolved gas phase temperature measurements in a Massmann-type graphite tube furnace using coherent anti-Stokes Raman scattering // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1988. V. 43, № 9-11. P. 1187-1207.
128. Sperling M., Welz B., Hertzberg J., Rieck C., Marowsky G. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 897-930.

129. Slavin W., Carnrick G.R., Manning D.C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, № 4. P. 621-624.
130. Schlemmer G., Radzuik B. *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, A Laboratory Guide*. Berlin: Birkhäuser Verlag, 1999. 286 p.
131. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U., Schlemmer G., Weibruch S., Welz B. Modifiers and coatings in the graphite furnace atomic absorption spectroscopy - mechanisms of action. (A tutorial review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57, № 12. P. 1835-1853.
132. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Rev.* 1990. V.13. P. 225-274.
133. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 2. P. 103-150.
134. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifiers for graphite furnace // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 11. P. 1157-1165.
135. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Атомизация в графитовой печи с балластом – метод повышения точности атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1978. т.28, № 6. С. 968-974.
136. Кацков Д.А., Васильева Л.А., Гринштейн И.Л., Савельева Г.О. Атомно-абсорбционный анализ в графитовой печи с металлическим балластом – коллектором // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1987. Т. 46, № 4. С. 544-549.
137. Katskov D.A. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 1. Theoretical evaluation of atomization efficiency // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 220-226.
138. Katskov D.A., Sadagov Yu.M., Banda M. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 2. Experimental assessment of performances // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 227-232.
139. Сайт фирмы «Кортек». [Электронный ресурс]: [www.cortec.ru](http://www.cortec.ru) (Дата обращения 20.09.2018)
140. Siemer D. Four-Rod Carbon Rod Atomizer for Atomic Absorption Spectrometry // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, № 9. P. 1659-1663.
141. Оборудование для АА анализа твердых проб «Analytik-Jena» [Электронный ресурс]: [www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/atomic-absorption-spectrometry/direct-solid-aas.html](http://www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/atomic-absorption-spectrometry/direct-solid-aas.html) (Дата обращения 20.09.2018).
142. Спектрометр SIMAA-6000, «PerkinElmer» [Электронный ресурс]: [www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000](http://www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000) (Дата обращения 20.09.2018).
143. Heitmann U., Becker-Ross H., Katskov D. Feasibility of filter atomization in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 3. P. 351-360.
144. Huang M.D., Becker-Ross H., Okrus M., Geisler S., Florek S. Graphite tubes with small internal diameters tailored for high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 982-988.
145. Ngoben P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. Optimization of design and heating mode // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 1316-1322.
146. Ngoben P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. The first approximation to the model of vapour transport // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 1602-1609.
147. Harnly J.M. Graphite furnace atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array and a continuum source // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 317-324.
148. Smith C.M.M., Harnly J.M. Effect of elevated gas pressure on atomization in graphite furnace continuum source atomic absorption spectrometry with linear photodiode array detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1995. V. 10. P. 187-195.
149. Smith C.M.M., Harnly J.M. Characterization of a modified two-step furnace for atomic absorption spectrometry for selective volatilization of iron species in hemin // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1055-1061.
150. Kurfürst U. *Solid sample analysis: Direct and Slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*. Berlin: Springer, 2013. 427 p.
151. Bendicho C., de Loos-Vollebregt M.T.C. Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991 V. 6. P. 353-374.
152. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 1450-1475.
153. Dobrowolski R., Kurylo M., Otto M., Mroz A. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta.* 2012. V. 99. P. 750-757.
154. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2017. V. 132, № 1. P. 13-18.
155. Resano M., Flórez M. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27. P. 401-412.
156. Кацков Д.А., Львов Б.В. Определение примесей в высоко чистых материалах атомно-абсорбционным методом с внутренним стандартом // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1969. Т.10, № 3. С. 382-386.
157. Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Commun.* 1999. V. 36. P. 13-16.
158. Miller-Ihli N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1988. V. 3. P. 73-81.
159. Resano M., Briceño J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 1343-1354.
160. Кацков Д.А., Кругликова Л.П., Львов Б.В., Ползик Л.К. Применение графитовой печи с кольцевой полостью для атомно-абсорбционного анализа особо чистых веществ // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1974. Т. 20, № 4. С. 739-741.
161. Jim G., Katskov D., Tittarelli P. Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer // *Talanta.* 2011. V. 83, № 5. P. 1687-1694.
162. Schmidt K.P. and Falk H. Direct determination of Ag, Cu and Ni in solid materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a specially designed graphite tube // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1987. V. 42, № 3. P. 431-443.
163. Katskov D.A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 9. P. 897-917.
164. Jim G., Katskov D. Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer // *S. Afr. J. Chem.* 2011. V. 64. P. 79-87.
165. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Souza A.S., Ferreira S.L.C., Welz B., Katskov D.A. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry. Comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers // *Talanta.* 2008. V. 74, № 5. P. 1321-1329.



166. Becker E., Rampazzo R.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., da Silva M.M., Welz B., Katskov D.A. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2011. V. 66, № 5. P. 345–351.
167. Damin I.C.F., Dessuy M.B., Castilhos T.S., Da Silva M.M., Vale M.R., Welz B., Katskov D.A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64, № 6. P. 530–536.
168. Saint-Pierre T., Maranhão T. de A., Frescura V.I., Curtus A.J. Determination of Cd and Pb in Fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Quim. Nova.* 2008. V. 31, № 7. P. 1626–1630.
169. Canário C.M., Katskov D.A. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 1386–1388.
170. Tittarelli P., Priola M., Ricchiuto S., Katskov D.A., Ngobeni P. Fuel analysis by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of ASTM International.* 2005. V. 2, № 7. P.1–12.
171. Canário C., Ngobeni P., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V.19. P.1468–1473.
172. Ngobeni P., Canário C., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption determination of Pb and Cd in urine // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V.18. P. 762–768.
173. Mbileni C.N., Ngobeni P., Katskov D.A., Panichev N.A. Determination of lead and cadmium in organic solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry with a transverse heated filter atomizer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 236–241.
174. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.A., Tittarelli P. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals // *Spectrochim. Acta.* 1997. V. 52, № 9–10. P. 1377–1394.
175. Katskov D.A., Shtepan A.M., McCrindle R.I., Marais P.J.J.G. Application of two-step atomizer and related technique for investigating the processes of sample evaporation and atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 321–331.
176. Siemer D.D., Lewis L.C. Characterisation of two modified carbon rod atomizers for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1983. V. 55, №1. P. 99–104.
177. Кацков Д.А., Копейкин В.А., Гринштейн И.Л., Бурцева И.Г. Прибор для термохимических атомно-абсорбционных исследований // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1983. Т. 38, № 4. С. 682–688.
178. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Vasilieva L.A. Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using two-step atomizer with an argon purged vaporizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 745–752.
179. Frech W., Hadgu N., Henriksson D., Radzuik B., Rödel G., Tamm R. Characterization of a pressurizable two-step atomizer for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 5. P. 461–472.
180. Frech W., Jonsson S. A new furnace design for constant temperature electrothermal atomic absorption spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1982. V. 37, № 12. P. 1021–1028.
181. Katskov D.A., Shtepan A.M., Grinshtein I.L., Pupyshev A.A. Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 8. P. 1023–1041.
182. Grinshtein I.L., Vilpan Yu.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 3. P. 261–274.
183. Rettberg T.M., Holcombe J.A. Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, №7. P. 1462–1467.
184. Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х. Отделение серебра от хлоридной и сульфатной матрицы путем фракционированной конденсации в двухступенчатом атомизаторе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2004. Т. 71, № 2. С. 253–258.
185. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Электротермическая атомизация веществ с фракционированной конденсацией определяемых элементов на зонде // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2005. Т. 72, № 1. С. 124–128.
186. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Концентрирование определяемого элемента на зонде в электротермическом атомизаторе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 2005. Т. 72, № 2. С. 256–259.
187. Захаров Ю.А., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р., Чистяков И.В. Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной спектроскопии // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. С. 32–39.
188. Torsi G., Palmisano F. Particle collection mechanism and efficiency in electrostatic accumulation furnace for electrothermal atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V. 41, № 3. P. 257–264.
189. Buchkamp T., Hermann G. Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 657–668.
190. L'vov B.V., Nikolaev V.G., Norman E.A., Polzik L.K., Mojica M. Theoretical calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1986. V.41, № 10. P. 1043–1053.
191. L'vov B.V. Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45, № 7. P. 633–655.
192. L'vov B.V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1997. V. 52, № 1. P. 1–23.
193. L'vov B.V. Alan Walsh and absolute analysis project // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 14. P. 2063–2065.
194. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликова Л.П. Испарение In, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se и Te с поверхности графита в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1980. Т. 33, № 5. С. 804–812.
195. Львов Б.В., Николаев В.Г. Расчет коэффициентов диффузии паров металлов для атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1987. Т.46, № 1. С. 7–12.
196. Sadagoff Y. M. Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 7. P. 907–915.
197. Falk H.A. A theoretical analysis of the diffusion process in flameless atomizers // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1978. V. 33, № 9. P. 695–700.
198. Woodriff R., Marincovic M., Howald R.A., Eliezer I. Sample loss mechanism in a constant temperature graphite furnace // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, №13. P. 2008–2012.
199. Fuller C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. The kinetics and mechanism of atomization for copper // *Analyst.* 1974. V. 99. P. 739–744.
200. Histen T.E., Gu'ell O.A., Chavez I.A., Holcombe J.A. Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal

- computer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1279-1289.
201. Van den Broek W.M.G.T., de Galan L. Supply and removal of sample vapour in graphite thermal atomizers // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 14. P. 2176-2186.
202. Paveri-Fontana S.L., Tessari G., Torsi G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. A theoretical calculation // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 8. P. 1032-1038.
203. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Recovery of the source parameters from the response function // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 6. P. 839-842.
204. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Experimental // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 6. P. 842-849.
205. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Lead release // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 9. P. 1318-1324.
206. Holcombe J.A., Rayson G.D., Akerlind N. Time and spatial absorbance profiles within a graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1982. V. 37, № 4. P. 319-330.
207. Holcombe J.A. Vapour expulsion and loss from a graphite furnace atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. V. 38, № 4. P. 609-615.
208. Гильмутдинов А.Х., Фишман И.С. Формирование поглощающего слоя атомов в атомно-абсорбционной спектроскопии. Большие атомизаторы // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1983. Т. 38, № 2. С. 208-215.
209. Гильмутдинов А.Х., Фишман И.С. Формирование поглощающего слоя атомов в атомно-абсорбционной спектроскопии. Малые атомизаторы // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1982. Т. 37, № 4. С. 541-548.
210. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Mechanism of atom loss in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 8. P. 1100-1106.
211. Baxter D.C., Frech W. Temperature gradients as a limiting factor for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1987. V. 42, № 8. P. 1005-1010.
212. Smets B. Atom formation and dissipation in electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1980. V. 35, № 1. P. 33-42.
213. Slavin W., Manning D.G., Carnrick G. Effect of graphite furnace substrate materials on analysis by furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1981. V. 53, № 9. P. 1504-1509.
214. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Evaluation of pyrolytic-graphite-coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 1. P. 90-97.
215. Ortner H.M., Schlemmer G., Welz B., Wegscheider W. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry—I: Polycrystalline electrographite tubes with and without pyrographite coating // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. V. 40, № 7. P. 959-977.
216. Hadgu N., Frech W. Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1994. V. 49, № 5. P. 445-457.
217. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 1. Atomizer with closed injection port // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1995. V. 50, no. 9. P. 1077-1093.
218. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 2. Atomizer with open injection port // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1996. V. 51, № 9-10. P. 1081-1093.
219. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Bertels P.C. Atomization under pressure in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1977. V. 32, № 5-6. P. 257-277.
220. Львов Б.В., Кацков Д.А., Кругликова Л.П. Атомно-абсорбционное определение средней температуры неоднородных поглощающих слоев // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1971. Т. 14, № 5. С. 784-792.
221. L'vov B.V. Application of atomic-absorption spectroscopy in physical investigations // *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1972. V. 12. P. 651-681.
222. Browner R.F., Winefordner J.D. Measurement of flame temperatures by a two-line atomic absorption method // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, № 2. P. 247-252.
223. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. The temperature of atomic vapour in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1977. V. 32, № 5-6. P. 231-255.
224. Chakrabarti C.L., Wu S., Karwowska R., Rogers J.T., Haley L., Bertels P.C., Dick R. Temperature of platform, furnace wall and vapour in a pulse-heated electrothermal graphite furnace in atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. V. 39, № 2-3. P. 415-448.
225. Bratzel M.P., Chakrabarti C.L. Determination of the temperature of the atomic vapor produced by a mini-massmann carbon rod atomizer and by a west-type carbon filament atomizer using atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1973. V. 63, № 1. P. 1-10.
226. Adams M.J., Kirkbright G.F. The application of optical pyrometric and two-line atomic absorption techniques to the determination of temperatures in a graphite furnace atomizer // *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 84, № 1. P. 79-88.
227. Katskov D., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1079-1090.
228. Katskov D., Darangwa N., Heitmann U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 1091-1101.
229. Darangwa N., Katskov D.A., Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes // *S. Afr. J. Chem.* 2013. V. 66. P. 207-215.
230. Frech W., Persson J.A., Cedergren A. Chemical reactions in atom reservoirs used in atomic absorption spectroscopy, *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 1980. V. 3. P. 279-297.
231. Кацков Д.А. Современные представления о механизме термической атомизации в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1983. Т. 38, № 2. С. 181-208.
232. Sturgeon R. Graphite furnace atomic absorption spectrometry: Fact and fiction // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1986. V. 324, № 8. P. 807-818.
233. Maessen F.J.M.J., Posma F.D. Fundamental aspects of flameless atomic absorption using the mini-Massman carbon rod atomizer // *Anal. Chem.* 1974. V. 46, № 11. P. 1439-1444.
234. Talmi Y., Morrison G.H. Induction furnace method in atomic spectrometry // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, № 8. P. 1455-1466.
235. Campbell W.C., Ottaway J.M. Atom-formation processes in carbon furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry // *Talanta*. 1974. V. 21, № 8. P. 837-844.
236. Byrne J.P. A mechanism for non-flame atomization in atomic absorption spectroscopy // *Austr. J. Chem.* 1979. V. 32, № 2. P. 249-255.
237. Johnson D.J., Charp B.L., West T.S., Dagnall R.M. Some observations on the vaporisation on samples with carbon filament atomizer // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 8. P. 1234-1240.
238. Agget J., Sprott A.J. Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 1974. V. 72, № 1. P. 49-56.
239. Wendl W., Müller-Vogt G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. V. 39, № 2-3. P. 237-242.

240. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, № 12. P. 1792-1807.
241. Panichev N.A., Ma Q., Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Pavski V. Condensation of analyte vapor species in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 5. P. 719-731.
242. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Lamoureux M.M., Hutton J.C., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C., Gilmudinov A.Kh. Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 973-997.
243. Lamoureux M. M., Chakrabarti C.L., Hutton J.C., Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Grégoire D.C. Mechanism of aluminium spike formation and dissipation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 14. P. 1847-1867.
244. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C. Investigation of Vapor Condensation in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry by the Shadow Spectral Digital Imaging Technique // *Appl. Spectrosc.* 1996. V.50, № 6. P. 715-731.
245. Chakrabarti C.L., Gilmudinov A.Kh., Hutton J.C. Digital imaging of atomization processes in electrothermal atomizers for atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1993. V. 65, № 6. P. 716-723.
246. Baird R.B., Gabrielian S.M. A tantalum foil lined graphite tube for the analysis of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 1974. V. 28, № 3. P. 273-274.
247. Wall S.D. Sensitivity enhancement in flameless atomization systems by use of rigid tungsten collar // *Talanta.* 1977. V. 24, № 12. P. 755-757.
248. Runnels J.H., Merrifield R., Fisher H.B. Analysis of petroleum for trace metals. A method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer // *Anal. Chem.* 1975. V. 47, № 8. P. 1258-1263.
249. Fonseca R.W., Güell O.A., Holcombe J.A. Electrothermal atomization of copper from graphite and tantalum surfaces // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1990. V. 45, № 11. P. 1257-1264.
250. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. Kinetics of indium atomization from different atomizer surfaces in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // *Talanta.* 1993. V. 40, № 12. P. 1839-1846.
251. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 1. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interferences from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel // *Anal. Chim. Acta.* 1976. V. 82, № 1. P. 83-92.
252. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 2. An experimental study of the role of hydrogen in eliminating the interference from chlorine in the determination of lead in steel // *Anal. Chim. Acta.* 1976. V. 82, № 1. P. 93-102.
253. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 3. A study of factors influencing the determination of lead in strong sodium chloride solutions // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 88, № 1. P. 57-67.
254. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 4. A theoretical study of factors influencing the determination of aluminium // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 92, № 1. P. 85-93.
255. Persson J.E., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 5. An experimental study of factors influencing the determination of aluminium // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 92, № 1. P. 95-104.
256. Johansson K., Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 6. A study of some factors influencing the determination of lead in sulphate matrices // *Anal. Chim. Acta.* 1977. V. 94, № 2. P. 245-265.
257. Frech W., Cedergren A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 7. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of silicon // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V. 113, № 2. P. 227-235.
258. Persson J.E., Frech W. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V.119, № 1. P. 75-85.
259. Cedergren A., Frech W., Lundberg E., Persson J.A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 9. An atomization system with controlled atmosphere and temperature for the determination of volatile elements in complex matrices // *Anal. Chim. Acta.* 1981. V. 128, № 1. P. 1-8.
260. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 781 с.
261. Histen T.E., Holcombe J.A. Simple approach for the determination of the order of release in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 6-8. P. 911-921.
262. Rayson G.D., Holcombe J.A. Tin atom formation in a graphite furnace atomizer // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V.136. P. 249-260.
263. Rojas D., Olivares W. A method for the determination of kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, (ETA-AAS) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 3. P. 387-397.
264. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. An approach to the determination of the kinetic parameters for atom formation in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 4. P. 605-624.
265. Fonseca R.W., McNally J., Holcombe J.A. Mechanisms of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 1. P. 79-89.
266. Sturgeon R.E., Siu K.W.M., Gardner G.J., Berman S.S. Carbon-oxygen reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, № 1. P. 42-50.
267. Majidi V., Xu N., Smith R.G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 1. P. 3-35.
268. Majidi V., Smith R.G., Xu N., McMahon M.W., Bossio R. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2000. V. 55, № 12. P. 1787-1822.
269. Кацков Д.А., Львов Б.В., Ползик Л.К., Семенов Ю.В. Исследование процесса формирования поглощающего слоя в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1977. Т. 26, № 4. С. 606-612.
270. Кацков Д.А. Анализ химических процессов на поверхности термических атомизаторов для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1979. Т. 30, № 4. С. 612-621.
271. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения бериллия, кальция, стронция, бария и алюминия с графитовой поверхности методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1980. Т. 33, № 6. С. 1286-1291.
272. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения щелочных металлов с поверхности графита методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1981. Т. 34, № 5. С. 773-780.
273. Кацков Д.А., Гринштейн И.Л. Исследование испарения железа, кобальта, никеля, хрома и марганца в электротермических атомизаторах для атомно-абсорбционного анализа // *Журн. Прикл. Спектроскопии.* 1982. Т. 36, № 3. С. 369-393.



274. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В., Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова думка, 1973. 271 с.
275. Aronson S., Salzano P.Y., Bellafiore D. Thermodynamic properties of the potassium-graphite lamellar compounds from solid state emf measurement // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49, № 1. P. 434-439.
276. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами, М., Металлургия, 1978. 208 с.
277. Hirth J.P., Pound G.M. Condensation and Evaporation. Oxford: Pergamon Press, 1963. 190 P.
278. Кацков Д.А., Копейкин В.А. Разработка теории атомизации оксидов в электротермическом атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии* 1988. Т. 48, № 1. С. 26-33.
279. Кацков Д.А., Копейкин В.А. Роль кислорода при электротермической атомизации оксидов в атомно-абсорбционном анализе // *Журн. Прикл. Спектроскопии*. 1988. Т. 48, № 2. С. 187-195.
280. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. An alternative to the popular atomization concept for electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 9-10. P. 1291-1295.
281. Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Chemically assisted release of transition metals in graphite atomizers for atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 5. P. 554-564.
282. Bulska E., Piaścik M., Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Investigation of aging processes of graphite tubes modified with iridium and rhodium used for atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 11. P. 1195-1202.
283. Кикоин И. К. (Ред), Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
284. Физико-химические свойства окислов / Г. В. Самсонов [и др.] // М.: Металлургия, 1978. 472с
285. Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu. A., Ivanov V. P., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 1. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of thallium, indium, gallium and aluminium atoms // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 505-519.
286. Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Ivanov V. P., Voloshin A.V., Dittrich K. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 2. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of aluminium, indium and gallium molecules // *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. V. 7. P. 675-683.
287. Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 3. Dynamics of longitudinal propagation of an analyte within graphite furnaces // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. P. 387-395.
288. Volynsky A.B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review) // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51, № 13. P. 1573-1589.
289. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). I. General approach // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 4. P. 509-535.
290. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). II. Practical aspects // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53, № 12. P. 1607-1645.
291. Katskov D., Mofolo R., Tittarelli P. Energy transfer caused by reactions in graphite tube atomizer // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2001. V. 56, № 9. P. 1625-1644.
292. Katskov D., Darangwa N., Grotti M., Chemically assisted release of transition metals in graphite vaporisers for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. V. 61, № 5. P. 554-564
293. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
294. Jackson J.G., Fonseca R.W., Holcombe J. A. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 14. P. 1837-1846.
295. Katskov D.A., Shwarzer R., Marais P.J.J., McCrindle R.I. Diffusion of molecular vapors through heated graphite // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1995. V. 50, № 8. P. 763-780.
296. Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okrus M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1314-1320.
297. Colares L., Pereira E.R., Merib J., Silva J.C., Silva J.M., Welz B., Carasek E., Borges D.L.G. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 381-388.
298. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. Identification of molecular spectra.: Chapman & Hall, 3d Ed. 1965. 369 P.
299. ASTM Standard D 6732-02, "Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry" // ASTM International, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
300. ASTM Standard D 4239-05 Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods // ASTM International, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
301. Slavin W., Carnrick G.R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1984. V. 39, № 2-3. P. 271-282.
302. L'vov B.V. A continuum source vs. linear source on the way toward absolute graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1999. V. 54, № 11. P. 1637-1646.

## References

1. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta*, 1955, vol. 7, pp. 108-117. doi: 10.1016/0371-1951(55)80013-6
2. Welz B., Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3<sup>rd</sup> edn., Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 941 p. doi: 10.1002/9783527611690
3. L'vov B.V. The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, 1961, vol. 17, no. 7, pp.761-770. doi: 10.1016/0371-1951(61)80141-0
4. Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1967, vol. 23, no 4, pp. 215-226. doi: 10.1016/0584-8547(68)80001-1
5. Hiftje G. Atomic absorption spectrometry – has it gone or where is it going? *J. Anal. At. Spectrom.* 1989, vol. 4, pp. 117-122. doi: 10.1039/JA9890400117
6. Kirchhoff G. Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. *Annalen der Physik und Chemie*, 1860, vol. 109, no. 1, pp. 275-301.
7. Bunsen R.W., Kirchhoff G.R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungenspectrum Observations. *Annalen der Physik und Chemie*, 1860, vol. 110, no. 5, pp. 161-189.
8. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS, Weinheim, Wiley-VCH, 2005, 296 p.
9. Welz B., Vale M.G.R., Pereira E.R., Castilho I.N.B., Dessuy M.B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, vol. 25, no. 5, pp. 799-821. doi: 10.5935/0103-5053.20140053

10. Harnly J.M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, pp. 137–146. doi: 10.1039/A807586G
11. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Okruss M., Radziuk B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 9, pp. 1015–1030. doi: 10.1016/j.sab.2006.09.016
12. Atomic spectra database. Version 5. Available at: <http://physics.nist.gov/plm/atomic-spectra-database> (accessed 20.09.2018)
13. Mitchell A., Zemansky M. Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, Cambridge University Press, 1931, 335 p.
14. L'vov B.V. Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, London, Adam Hilger, 1970, 324 p.
15. Grinshtein I.L., Katskov D.A., Khodorkovski M.A. Investigation of intensities and contours of the emission lines of hollow-cathode lamps of the LSP-1 type under various discharge conditions. *J. Applied Spectroscopy*, 1986, vol. 44, no. 4, pp. 327–332. doi: 10.1007/BF00661041
16. Grinshtein I.L., Katskov D.A., Khodorkovski M.A. Shifts in the absorption lines of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Ga, In, Mg and Sr in argon, nitrogen and helium in the conditions of atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1986, vol. 44, no. 5, pp. 439–444. doi: 10.1007/BF00667063
17. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2012, vol. 71–72, pp. 14–23. doi: 10.1016/sab.2012.03.007
18. Winefordner J.D., Fitzgerald J.J., Omenetto N. Review of multielement atomic spectroscopic methods, *Appl. Spectrosc.*, 1975, vol. 29, no. 5, pp. 369–383. doi: 10.1366/000370275774455770
19. McGee W.W., Winefordner J.D. Use of a continuum source of excitation, an argon–hydrogen–flame, and an extended flame cell for atomic absorption flame spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, 1967, vol. 37, pp. 429–435. doi: 10.1016/S0003-2670(01)80703-0
20. De Galan L., McGee W.W., Winefordner J.D. Comparison of line and continuous sources in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1967, vol. 37, pp. 436–444. doi: 10.1016/S0003-2670(01)80704-2
21. Winefordner J.D. The effect of spectrometer slit width on intensity of atomic emission lines in emission flame photometry and the effect of source line width on absorbance of atomic absorption lines in absorption flame photometry. *Appl. Spectrosc.*, 1963 vol. 17, no. 5, pp. 109–111. doi: 10.1366/000370263789621015
22. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Background corrections in long path atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, no. 4, pp. 601–603. doi: 10.1021/ac60223a048
23. Koirtyohann S.R., Pickett E.E. Spectral interferences in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1966, vol. 38, no. 4, pp. 585–587. doi: 10.1021/ac60236a015
24. L'vov B.V., Kabanova M.A., Katskov D.A., Lebedev G.G., Sokolov M.A. Allowance for nonselective spectral noise in atomic absorption measurements using a graphite cell. *J. Applied Spectroscopy*, 1968, vol. 8, no. 8, pp. 124–127. doi: 10.1007/BF00604665
25. Hendriks-Jongerius C., DeGalan L. Practical approach to background correction and temperature programming in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 87, pp. 259–271. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82255-8
26. Slavin W., Carnrick G.R., Koirtyohann S. R. Background Correction in Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1988, vol. 19, pp. 95–134. doi: 10.1080/10408348808542809
27. Furuta N., Haraguchi H., Fuwa K. Multielement analysis by continuum source atomic absorption spectrometry with the aid of analog data treatment. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 8, pp. 1263–1265. doi: 10.1021/ac50016a051
28. Haraguchi H., Furuta N., Yoshimura E., Fuwa K. Analog data treatment of spectra in flame absorption and emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 14, pp. 2066–2069. doi: 10.1021/ac50008a007
29. Fassel V.A., Mossotti V.G., Grossmann W.E.L., Knisely R.N. Evaluation of spectral continua as primary sources in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 1966, vol. 22, no. 2, pp. 347–357. doi: 10.1016/0371-1951(66)80244-8
30. Svoboda V. Use of light frequency modulation of continuum source in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1968, vol. 40, no. 8, pp. 1384–1385. doi: 10.1021/ac60264a046
31. Nitis G.J., Svoboda V., Winefordner J.D. An oscillating interferometer for wavelength modulation in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1972, vol. 27, no. 8, pp. 345–363. doi: 10.1016/0584-8547(72)80034-X
32. Veillon C., Merchant P. Jr. High resolution atomic absorption spectrometry with a scanning Fabry–Perot interferometer. *Appl. Spectrosc.* 1973, vol. 27, no. 5, pp. 361–365. doi: 10.1366/00037027377433317
33. O'Haver T.C., Harnly J.M., Zander A.T. Comparison of radiant power of the Eimac xenon arc lamp and hollow cathode lamp sources. *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, no. 8, pp. 1218–1221. doi: 10.1021/ac50030a052
34. Cochran R.L., Hieftje G.M. Spectral and noise characteristics of a 300-Watt Eimac arc lamp. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 13, pp. 2040–2043. doi: 10.1021/ac50021a037
35. Snellemann W. An a.c. scanning method with increased sensitivity in atomic absorption analysis using a continuum primary source. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1968, vol. 23, no. 6, pp. 403–411. doi: 10.1016/0584-8547(68)80018-7
36. Harnly J.M., O'Haver T.C. Background correction for the analysis of high-solids samples by graphite furnace atomic absorption. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 14, pp. 2187–2193. doi: 10.1021/ac50022a020
37. Harnly J.M., O'Haver T.C., Golden B., Wolf W.R. Background-corrected simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, no. 12, pp. 2007–2014. doi: 10.1021/ac50048a027
38. Harnly J.M. Multielement atomic absorption with a continuum source. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 8, pp. 933A–943A. doi: 10.1021/ac00121a778
39. Harnly J.M., O'Haver T.C. Extension of analytical calibration curves in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, no. 8, pp. 1291–1298. doi: 10.1021/ac00231a036
40. O'Haver T.C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. *Analyst*, 1984, vol. 109, pp. 211–217. doi: 10.1039/AN9840900211
41. O'Haver T.C., Messmann J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry. *Prog. Anal. Spectrosc.*, 1986, vol. 9, pp. 483–503.
42. Miller-Ihli N.J. Simultaneous multielement atomic-absorption analysis of biological materials. *Talanta*, 1990, vol. 37, no. 1, pp. 119–125. doi: 10.1016/0039-9140(90)80052-H
43. Slavnyi V.A., Subochev A.I., Mogilevski A.N. Some special methods of recording spectral lines. *J. Applied Spectroscopy*, 1976, vol. 25, no. 6, pp. 1501–1503. doi: 10.1007/BF00615661
44. Slavnyi V.A., Astafev P.N., Mogilevski A.N., Subochev A.I., Fabelinski Yu.I. Apparatus for atomic-absorption analysis using a source of light with a continuum spectrum. *J. Applied Spectroscopy*, 1977, vol. 26, no. 4, pp. 420–423. doi: 10.1007/BF00606934
45. Abramson I.S., Astafev P.N., Mogilevski A.N., Slavnyi V.A., Subochev A.I. [Multi-channel setup for analysis of substances using atomic spectra]. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost'* [Journal of Optical Technology], 1979, vol. 8, pp. 18–21 (in Russian)
46. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Echelle-spectrometer/imagedissector system for elemental quantitation by continuous-source

- atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1987, vol. 199, pp. 253–257. doi: 10.1016/S0003-2670(00)82826-3
47. Masters R., Hsieh C., Pardue H.L. Multielement continuum-source atomic-absorption spectrometry with an echelle-spectrometer/imagedissector system. *Talanta*, 1989, vol. 36, no. 1-2, pp. 133–139. doi: 10.1016/0039-9140(89)80088-8
  48. Jones B.T., Smith B.W., Winefordner J.D. Continuum source atomic absorption spectrometry in a graphite furnace with photodiode array detection. *Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 15, pp. 1670–1674. doi: 10.1021/ac00190a017
  49. Fernando R., Jones B.T. Continuum-source graphite-furnace atomic absorption spectrometry with photodiode array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, vol. 49, no. 6, pp. 615–626. doi: 10.1016/0584-8547(94)80054-5
  50. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Continuum source atomic absorption spectrometry with a pulsed source and a photodiode array detector. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, vol. 4, pp. 673–674. doi: 10.1039/JA9890400673
  51. Smith C.M.M., Harnly J.M., Moulton J.M., O'Haver T.C. High current pulsing of a xenon arc lamp for electrothermal atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 419–425. doi: 10.1039/JA9940900419
  52. Harnly J.M. The effect of spectral bandpass on signal-to-noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry with a linear photodiode array detector. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, vol. 48, no. 6-7, pp. 909–924. doi: 10.1016/0584-8547(93)80093-A
  53. Smith C.M.M., Harnly J.M. Sensitivities and detection limits for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a continuum source and linear photodiode array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, vol. 49, no. 4, pp. 387–398. doi: 10.1016/0584-8547(94)80032-4
  54. Moulton G.P., O'Haver T.C., Harnly J.M. Signal to noise ratios for continuum source atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array to monitor sub-nanometre wavelength intervals. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, vol. 5, pp. 145–150. doi: 10.1039/JA9900500145
  55. Harnly J.M., Smith C.M.M., Radziuk B. Extended calibration ranges for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1055–1079. doi: 10.1016/0584-8547(96)01449-8
  56. Wichems D.N., Fields R.E., Harnly J.M. Characterization of hyperbolic calibration curves for continuum source atomic absorption spectrometry with array detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 1277–1284. doi: 10.1039/A804616F
  57. Harnly J.M., Fields R.E. Solid-state array detectors for analytical spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 1997, vol. 51, no. 9, pp. 334A–351A. doi: 10.1366/0003702971941971
  58. Florek S., Becker-Ross H., Florek T. Adaptation of an echelle spectrograph to a large CCD detector. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 3-4, pp. 269–271. doi: 10.1007/s0021663550269
  59. Becker-Ross H., Florek S. Echelle spectrometers and charge-coupled devices. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, vol. 52, no. 9-10, pp. 1367–1375. doi: 10.1016/S0584-8547(97)00024-4
  60. Becker-Ross H., Okruss M., Florek S., Heitmann U., Huang M.D., Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 10, pp. 1493–1504. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00107-6
  61. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Direct determination of total sulphur in wine using a continuum-source atomic absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, no. 8, pp. 1877–1881. doi: 10.1007/s00216-005-3333-y
  62. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 338–345. doi: 10.1039/B512986A
  63. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 346–349. doi: 10.1039/B512993A
  64. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 2, pp. 181–188. doi: 10.1016/j.sab.2006.01.001
  65. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, Part I: fluorine. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 572–578. doi: 10.1016/j.sab.2006.04.007
  66. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okruss M. Determination of Halogens via Molecules in the Air-Acetylene Flame Using High-Resolution Continuum Source Absorption Spectrometry, Part II: Chlorine. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, no. 8, pp. 959–964. doi: 10.1016/j.sab.2006.08.004
  67. Harnly J.M. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 5-6, pp. 501–509. doi: 10.1007/s0021663550501
  68. Harnly J.M., Smith C.M.M., Wichems D.N., Ivaldi J.C., Lundberg P.L., Radziuk B. Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, vol. 12, pp. 617–627. doi: 10.1039/A608440K
  69. Schuetz M., Murphy J., Fields R.E., Harnly J.M. Continuum source – atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge coupled device. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no. 12, pp. 1895–1912. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00293-7
  70. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, pp. 137–141. doi: 10.1039/A903571K
  71. Heitmann U., Becker-Ross H. Atomabsorptions-Spektrometrie mit einem Kontinuumstrahler (CS-AAS), *GIT Labor-Fachz*, 2001, vol. 7, pp. 728–731.
  72. Welz B., Vale M.G.R., Silva M.M., Becker-Ross H., Huang M.D., Florek S., Heitmann U. Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 6, pp. 1043–1055. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00031-9
  73. Welz B., Lepria F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M.D., Okruss M., Becker-Ross H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 647, no. 2, pp. 137–148. doi: 10.1016/j.aca.2009.06.029
  74. Gilmutinov A.Kh., Harnly J.M. Multidimensional integration of absorbances: an approach to absolute analyte detection. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 1003–1014. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00146-3
  75. Harnly J.M., Gilmutinov A.Kh., Schuetz M., Murphy J. Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, vol. 16, pp. 1241–1252. doi: 10.1039/B104784C



76. Ozcan M., Akman S., Schuetz M., Murphy J., Harnly J.M. The spatial distribution and photometric and analytical accuracy of Sn determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry in the presence of sulphates and palladium. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 515–523. doi: 10.1039/B200613H
77. Boldova S.S., Put'makov A.N., Labusov V.A., Borovikov V.M., Selyunin D.O., Beizel' N.F., Gus'rova E.A. [On the Development of a Device for Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectral Analysis Based on a High-Dispersion Spectrometer and a continuous spectrum source]. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no.1, pp.148–153 (In Russian)
78. Vashchenko P.V., Boldova S.S., Labusov V.A. Algorithm for Processing Sequences of Atomic Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no. 1, pp. 153–157 (in Russian).
79. Labusov V.A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by «VMK-Optoelektronika»: State-of-the-Art. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*. 2015, vol. 81, no. 1 pp.12–21 (in Russian).
80. Florek S., Becker-Ross H. High-resolution spectrometer for atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 145–147. doi: 10.1039/JA9951000145
81. Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Weisse R. Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 3–4, pp. 300–303. doi: 10.1007/s0021663550300
82. Salomon S., Giamarchi P., Le Bihan A., Becker-Ross H., Heitmann U. Improvements in the determination of nanomolar concentrations of aluminium in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no. 8, pp.1337–1350. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00240-8
83. Heitmann U., Schütz M., Becker-Ross H., Florek S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 9–10, pp.1095–1105. doi: 10.1016/0584-8547(96)01504-2
84. Heitmann U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 11, pp. 1222–1230. doi: 10.1016/j.sab.2007.10.011
85. Resano M., Flórez M.R., García-Ruiz E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, vol. 88, no. 1, pp. 85–97. doi: 10.1016/j.sab.2013.06.004
86. Geisler S., Okrusch M., Becker-Ross H., Huang M. D., Esser N., Florek S. Spectrometer system using a modular echelle spectrograph and a laser-driven continuum source for simultaneous multi-element determination by graphite furnace absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 107, no. 1, pp.11–16. doi: 10.1016/j.sab.2015.02.006
87. Website of the company “Energetiq”. Available at: <http://www.energetiq.com> (accessed 20 September 2018).
88. Dittrich K., Vorberg B., Funk J., Beyer V. Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1984, vol. 39, no. 2–3, pp. 349–363. doi: 10.1016/0584-8547(84)80042-7
89. Tittarelli P., Lancia R., Zerlia T. Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode array detection. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 9, pp. 2002–2005. doi: 10.1021/ac00286a050
90. Tittarelli P., Lavorato G. Determination of sulphur in fuel oils by absorption spectrometry of electrothermally generated carbon sulphide molecules. *Anal. Chim. Acta*, 1987, vol. 201, pp. 59–65. doi: 10.1016/S0003-2670(00)85324-6
91. Tittarelli P., Biffi C., Kmetov V. Vaporization of silicon and germanium as molecular-species in electrothermal atomizers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 443–449. doi: 10.1039/JA9940900443
92. Majidi V., Ratliff J., Owens M. Investigation of transient molecular absorption in a graphite-furnace by laser-induced plasmas. *Appl. Spectrosc.*, 1991, vol. 45, no. 3, pp. 473–476. doi: 10.1366/0003702914337209
93. Ratliff J., Majidi V. Simultaneous measurement of the atomic and molecular absorption of aluminium, copper, and lead nitrate in an electrothermal atomizer. *Anal. Chem.*, 1992, vol.64, no. 22, pp. 2743–2750. doi: 10.1021/ac00046a016
94. Xu N., Majidi V. Wavelength-resolved and time-resolved investigation of laser-induced plasmas as a continuum source. *Appl. Spectrosc.*, 1993, vol. 47, no. 8, pp. 1134–1139. doi: 10.1366/0003702934067937
95. Daminelli G., Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Tittarelli P. Characterization of the vapour-phase molecular and atomic absorption from sea water matrices in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, vol. 53, no. 6–8, pp. 945–964. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00098-6
96. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 669–682. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00248-1
97. Daminelli G., Katskov D.A., Mofolo R.M., Kantor T. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: magnesium chloride. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 683–697. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00249-3
98. Katskov D.A., Daminelli G., Tittarelli P. Effect of magnesium nitrate vaporization on gas temperature in the graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 7, pp.1045–1062. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00028-2
99. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Effect of beryllium nitrate vaporization on surface temperature in the pyrocoated graphite furnace. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 13, pp. 1801–1811. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00123-8
100. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 3: alkaline earth fluorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, vol. 55, no.10, pp. 1577–1590. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00260-3
101. Katskov D.A., Mofolo R.M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 1, pp. 57–67. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00288-3
102. Mofolo R.M., Katskov D.A., Tittarelli P., Grotti M. Vaporization of indium nitrate in the graphite tube atomizer in the presence of chemical modifiers. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 4 pp. 375–391. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00167-7
103. Mofolo R.M., Canario C.M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 3, pp. 423–438. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00380-9
104. Katskov D.A., Lemme M., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part6: Sulfur. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, no. 1, pp. 101–114. doi: 10.1016/j.sab.2003.11.003
105. Lemme M., Katskov D.A., Tittarelli P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part7: Alkaline metal sulfates and sulfides. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, no. 1, pp. 115–124. doi: 10.1016/j.sab.2003.11.002

106. Katskov D., Khanye G.E. Simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Verification of the concept. *S. Afr. J. Chem.*, 2010 vol. 63, pp. 45–57.
107. Katskov D., Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: steps into practice. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2015, vol. 105, pp. 25–37. doi: 10.1016/j.sab.2014.10.011
108. Katskov D., Sadagov Yu. Design considerations regarding the atomizer for multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2011, vol. 66, no. 6, pp. 451–460. doi: 10.1016/j.sab.2011.05.006
109. Katskov D. The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination. *Trends in Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 9, pp. 17–40.
110. Katskov D. Simultaneous multi-element determination in electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]* 2019, vol. 85, no. 1 (in press).
111. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 13, pp. 1821–1829. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00127-5
112. Bernhardt J., Buchkamp T., Hermann G., Lasnitschka G. Sample transport efficiency with electrothermal vaporization and electrostatic deposition technique in multi-element solid sample analysis of plant and cereal materials. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 449–460. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00186-5
113. Hermann G. Coherent forward scattering atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 10, pp. 571A–579A. doi: 10.1021/ac00034a001
114. Frech W. Recent developments in atomizers for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 355, no. 5–6, pp. 475–486. doi: 10.1007/s0021663550475
115. Jackson K.W. (Editor) Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, Wiley-VCH, 1999, 484 p.
116. Chakrabarti C.L., Chang S.B., Lawson S.R., Bertels P.C. Studies on the capacitive discharge technique in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 9–11, pp. 1195–1208. doi: 10.1016/0584-8547(84)80206-2
117. Lundgren G., Lundmark L., Johansson G. Temperature controlled heating of the graphite tube atomizer in flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 8, pp. 1028–1032. doi: 10.1021/ac60344a025
118. Siemer D.D., Frech W. Improving the performance of the CRA atomizer by reducing the rate of diffusional atom loss and delaying analyte volatilization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2–3, pp. 261–269. doi: 10.1016/0584-8547(84)80034-8
119. Güell O.A., Holcombe J.A. Analytical application of Monte Carlo techniques. *Anal. Chem.*, 1990, vol. 62, no. 9, pp. 529A–542A. doi: 10.1021/ac00208a001
120. Güell O.A., Holcombe J.A., Rademeyer C. Effect on electrothermal atomization signals of contoured tube shapes and isothermality. *Anal. Chem.* 1993, vol. 65, no. 6, pp. 748–751. doi: 10.1021/ac00054a016
121. Rademeyer C.J., Human H.G.C., Faure P.K. The dynamic wall and gas temperature distribution in graphite furnace atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 5, pp. 439–452. doi: 10.1016/0584-8547(86)80183-5
122. Website of the company “Photron”. Available at <https://www.photronlamp.com> (Accessed 20 September 2018).
123. Website of the company “AnalyticalWest Inc.” Available at <https://www.analyticalwest.com> (Accessed 20 September 2018).
124. L’vov B.V., Pelieva L.A., Sharnopol’skii A.I. Reduction of the effect of the main component in the atomic-absorption analysis of solutions in the tube furnaces by evaporation of the samples from a graphite support. *J. Applied Spectroscopy*, 1977, vol. 27, no. 3, pp. 1104–1107. doi: 10.1007/BF00625888
125. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The L’vov platform for furnace atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1980, vol. 35, no. 11–12, pp. 701–714. doi: 10.1016/0584-8547(80)80010-3
126. Koirtzmann S.R., Gidding R.C., Taylor H.E. Heating rates in furnace atomic absorption using the L’vov platform. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2–3, pp. 407–413. doi: 10.1016/0584-8547(84)80048-8
127. Welz B., Sperling M., Shlemmer G. Spatially and temporally resolved gas phase temperature measurements in a Massmann-type graphite tube furnace using coherent anti-Stokes Raman scattering. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1988, vol. 43, no. 9–11, pp. 1187–1207. doi: 10.1016/0584-8547(88)80163-0
128. Sperling M., Welz B., Hertzberg J., Rieck C., Marowsky G. Temporal and spatial temperature distributions in transversely heated graphite tube atomizers and their analytical characteristics for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9–10, pp. 897–930. doi: 10.1016/0584-8547(96)01520-0
129. Slavin W., Carnrick G.R., Manning D.C. Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, no. 4, pp. 621–624. doi: 10.1021/ac00241a005
130. Schlemmer G., Radzuik B. Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, A Laboratory Guide, Berlin, Birkhäuser Verlag, 1999, 286 p. doi: 10.1007/978-3-0348-7576-9
131. Ortner H.M., Bulska E., Rohr U., Schlemmer G., Weibruch S., Welz B. Modifiers and coatings in the graphite furnace atomic absorption spectroscopy - mechanisms of action. (A tutorial review), *Spectrochim. Acta*, Part B, 2002, vol. 57, no. 12, pp. 1835–1853. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00140-4
132. Tsalev D.L., Slaveykova V.I., Mandjukov P.B. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Rev.* 1990, vol. 13, pp. 225–274.
133. Volynsky A.B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 2, pp. 103–150. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00175-5
134. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifiers for graphite furnace. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 11, pp. 1157–1165. doi: 10.1016/0584-8547(86)80175-6
135. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Atomization in a graphite furnace with ballast - A technique for increasing the accuracy of atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1978, vol. 28, no. 6, pp. 657–661. doi: 10.1007/BF00609765
136. Katskov D.A., Vasil’eva L.A., Grinshtein I.L., Savel’eva G.O. Atomic-absorption analysis in a graphite furnace fitted with a metal ballast collector. *J. Applied Spectroscopy*, 1987, vol. 46, no. 4, pp. 335–339. doi: 10.1007/BF00660038
137. Katskov D.A. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part I. Theoretical evaluation of atomization efficiency. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 220–226. doi: 10.1039/B413342K
138. Katskov D.A., Sadagov Yu.M., Banda M. Fast heated ballast furnace atomizer for atomic absorption spectrometry. Part 2. Experimental assessment of performances. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 227–232. doi: 10.1039/B413345E
139. Website of the company “Cortec”. Available at [www.cortec.ru](http://www.cortec.ru) (accessed 20 September 2018).
140. Siemer D. Four-Rod Carbon Rod Atomizer for Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, no. 9, pp. 1659–1663. doi: 10.1021/ac00246a048
141. Equipment “Analytik Jena” for direct solid AAS. Available at: [www.analytik-jena.de/en/analytical\\_instrumentation/products/](http://www.analytik-jena.de/en/analytical_instrumentation/products/)



- atomic-absorption spectrometry/direct-solid-aas.html (Accessed 20 September 2018).
142. Database on "Perkin Elmer" SIMAA-6000 instrument. Available at: [www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000](http://www.speciation.net/database/instruments/Bodenseewerk-PerkinElmer-GmbH/SIMAA-6000) (accessed 20 September 2018).
  143. Heitmann U., Becker-Ross H., Katskov D. Feasibility of filter atomization in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 3, pp. 351–360. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.003
  144. Huang M.D., Becker-Ross H., Okrusch M., Geisler S., Florek S. Graphite tubes with small internal diameters tailored for high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, pp. 982–988. doi: 10.1039/C2JA30057E
  145. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. Optimization of design and heating mode. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 1316–1322. doi: 10.1039/B205397G
  146. Ngobeni P., Katskov D. Transverse heated filter atomizer. The first approximation to the model of vapour transport. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 1602–1609. doi: 10.1039/B209216F
  147. Harnly J.M. Graphite furnace atomic absorption spectrometry using a linear photodiode array and a continuum source. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, vol. 8, pp. 317–324. doi: 10.1039/JA9930800317
  148. Smith C.M.M., Harnly J.M. Effect of elevated gas pressure on atomization in graphite furnace continuum source atomic absorption spectrometry with linear photodiode array detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, vol. 10, pp. 187–195. doi: 10.1039/JA9951000187
  149. Smith C.M.M., Harnly J.M. Characterization of a modified two-step furnace for atomic absorption spectrometry for selective volatilization of iron species in hemin. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, vol. 11, pp. 1055–1061. doi: 10.1039/JA9961101055
  150. Kurfürst U. Solid sample analysis: Direct and Slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP, Berlin, Springer, 2013, 427 p.
  151. Bendicho C., de Loos-Vollebregt M.T.C. Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, vol. 6, pp. 353–374. doi: 10.1039/JA9910600353
  152. Resano M., Vanhaecke F., De Loos-Vollebregt M.T.C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, pp. 1450–1475. doi: 10.1039/B807756H
  153. Dobrowolski R., Kurylo M., Otto M., Mroz A. Determination of gold in geological materials by carbon slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2012 vol. 99, pp. 750–757. doi: /10.1016/j.talanta.2012.07.016
  154. Dobrowolski R., Mróz A., Dąbrowska M., Olszański P. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for gold determination in geological samples after preconcentration onto carbon nanotubes. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2017, vol. 132, no. 1, pp. 13–18. doi: 10.1016/j.sab.2017.03.011
  155. Resano M., Flórez M. Direct determination of sulfur in solid samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry using palladium nanoparticles as chemical modifier. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, pp. 401–412. doi: 10.1039/C2JA10322B
  156. Katskov D.A., L'vov B.V. Determination of impurities in high-purity materials by atomic absorption with an internal standard. *J. Applied Spectroscopy*, 1969, vol. 10, no. 3, pp. 258–260. doi: 10.1007/BF00614432
  157. Radziuk B., Romanova N.P., Thomassen Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Commun.* 1999, vol. 36, pp. 13–16. doi: 10.1039/A809096C
  158. Miller-Ihli N.J. Slurry sample preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, vol. 3, pp. 73–81. doi: 10.1039/JA9880300073
  159. Resano M., Briceño J., Belarra M.A. Direct determination of phosphorus in biological samples using a solid sampling-high resolution-continuum source electrothermal spectrometer: comparison of atomic and molecular absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, pp. 1343–1354. doi: 10.1039/B907937H
  160. Katskov D.A., Kruglikova L.P., L'vov B.V., Polzik L.K. Application of a ring-cavity graphite furnace for atomic absorption analysis of high purity substances. *J. Applied Spectroscopy*, 1974, vol. 20, no. 4, pp. 565–566. doi: 10.1007/BF00941461
  161. Jim G., Katskov D., Tittarelli P. Sulfur determination in coal using molecular absorption in graphite filter vaporizer. *Talanta*, 2011, vol. 83, no. 5, pp. 1687–1694. doi: 10.1016/j.talanta.2010.11.074
  162. Schmidt K.P., Falk H. Direct determination of Ag, Cu and Ni in solid materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a specially designed graphite tube. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1987, vol. 42, no. 3, pp. 431–443. doi: 10.1016/0584-8547(87)80021-6
  163. Katskov D.A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2007, vol. 62, no. 9, pp. 897–917. doi: 10.1016/j.sab.2007.03.023
  164. Jim G., Katskov D. Simultaneous determination of metals in coal with low resolution continuum source atomic absorption spectrometer and filter furnace atomizer. *S. Afr. J. Chem.* 2011, vol. 64, pp. 79–87.
  165. Dessuy M.B., Vale M.G.R., Souza A.S., Ferreira S.L.C., Welz B., Katskov D.A. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry. Comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers. *Talanta*, 2008, vol. 74, no. 5, pp. 1321–1329. doi: 10.1016/j.talanta.2007.08.048
  166. Becker E., Rampazzo R.T., Dessuy M.B., Vale M.G.R., da Silva M.M., Welz B., Katskov D.A. Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2011, vol. 66, no. 5, pp. 345–351. doi: 10.1016/j.sab.2011.04.003
  167. Damin I.C.F., Dessuy M.B., Castilhos T.S., Da Silva M.M., Vale M.R., Welz B., Katskov D.A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, Part B, 2009, vol. 64, no. 6, pp. 530–536. doi: 10.1016/j.sab.2009.03.002
  168. Saint-Pierre T., Maranhão T de A., Frescura V.I., Curtus A.J. Determination of Cd and Pb in Fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. *Quim. Nova*, 2008, vol. 31, no. 7, pp. 1626–1630. doi: 10.1590/S0100-40422008000700005
  169. Canário C.M., Katskov D.A. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 1386–1388. doi: 10.1039/B506627C
  170. Tittarelli P., Priola M., Ricchiuto S., Katskov D.A., Ngobeni P. Fuel analysis by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of ASTM International*, 2005, vol. 2, no. 7, pp. 1–12. doi: 10.1520/JAI12976
  171. Canário C., Ngobeni P., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, pp. 1468–1473. doi: 10.1039/B409022E
  172. Ngobeni P., Canário C., Katskov D.A., Thomassen Y. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption determination of Pb and Cd in urine. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, vol. 18, pp. 762–768. doi: 10.1039/B301170D
  173. Mbileni C.N., Ngobeni P., Katskov D.A., Panichev N.A. Determination of lead and cadmium in organic solutions by electro-



thermal atomic absorption spectrometry with a transverse heated filter atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, vol. 17, pp. 236–241. doi: 10.1039/B110388A

174. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.A., Tittarelli P. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals. *Spectrochim. Acta*, 1997, vol. 52, no. 9–10, pp. 1377–1394. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01622-9

175. Katskov D.A., Shtepan A.M., McCrindle R.I., Marais P.J.J.G. Application of two-step atomizer and related technique for investigating the processes of sample evaporation and atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, vol. 9, pp. 321–331. doi: 10.1039/JA9940900321

176. Siemer D.D., Lewis L.C. Characterisation of two modified carbon rod atomizers for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, no. 1, pp. 99–104. doi: 10.1021/ac00252a027

177. Katskov D.A., Kopeikin V.A., Grinshtein I.L., Burtseva I.G. An instrument for thermochemical atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 4, pp. 494–499. doi: 10.1007/BF00662368

178. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Vasilieva L.A. Reduction of matrix interference during the atomic absorption determination of lead and cadmium in strongly interfering matrix samples using two-step atomizer with an argon purged vaporizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 745–752. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00024-5

179. Frech W., Hadgu N., Henriksson D., Radzuik B., Rödel G., Tamm R. Characterization of a pressurable two-step atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 461–472. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00177-4

180. Frech W., Jonsson S. A new furnace design for constant temperature electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1982, vol. 37, no. 12, pp. 1021–1028. doi: 10.1016/0584-8547(82)80031-1

181. Katskov D.A., Shtepan A.M., Grinshtein I.L., Pupyshev A.A. Atomization of aluminium oxide in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1992, vol. 47, no. 8, pp. 1023–1041. doi: 10.1016/0584-8547(92)80096-Y

182. Grinshtein I.L., Vilpan Yu.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 261–274. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00306-2

183. Rettberg T.M., Holcombe J.A. Direct analysis of solids by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a second surface atomizer. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 7, pp. 1462–1467. doi: 10.1021/ac00298a043

184. Zakharov Yu.A., Gil'mutdinov A.Kh. Separation of silver from chloride and sulphate matrices by fractional condensation in a two-step graphite atomizer. *J. Applied Spectroscopy*, 2004, vol. 71, pp. 275–281. doi: 10.1023/B:JAPS.0000032888.19273.b1

185. Zakharov Yu. A., Gil'mutdinov A. Kh., Kokorina O.B. Electrothermal atomization of a substance with fractional condensation of the element being determined on a probe. *J. Applied Spectroscopy*, 2005, vol. 72, no. 1, pp. 132–137. doi: 10.1007/s10812-005-0043-3

186. Zakharov Yu.A., Kokorina O.B., Gilmutdinov A.Kh. Concentration of Analytes on the Probe in an Electrothermal Atomizer. *J. Applied Spectroscopy*, 2005, vol. 72, no. 2, pp. 271–275. doi: 10.1007/s10812-005-0067-8

187. Zakharov Yu.A., Irisov D.S., Haibullin R.R., Chistyakov I.V. Sample transformation at two-stage probe atomization in graphite furnace for atomic absorption spectrometry. *Analitika i kontrol' [Analytical Control]*, 2015, vol. 19, no. 1, pp. 32–39. doi: 10.15826/analitika.2015.19.1.008 (in Russian).

188. Torsi G., Palmisano F. Particle collection mechanism and efficiency in electrostatic accumulation furnace for electrothermal

atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 3, pp. 257–264. doi: 10.1016/0584-8547(86)80166-5

189. Buchkamp T., Hermann G. Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 657–668. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00031-2

190. L'vov B.V., Nikolaev V.G., Norman E.A., Polzik L.K., Mojica M. Theoretical calculation of the characteristic mass in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1986, vol. 41, no. 10, pp. 1043–1053. doi: 10.1016/0584-8547(86)80125-2

191. L'vov B.V. Recent advances in absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1990, vol. 45, no. 7, pp. 633–655. doi: 10.1016/0584-8547(90)80046-L

192. L'vov B.V. Interpretation of atomization mechanisms in electrothermal atomic absorption spectrometry by analysis of the absolute rates of the processes (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1997, vol. 52, no. 1, pp. 1–23. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01541-8

193. L'vov B.V. Alan Walsh and absolute analysis project. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 14, pp. 2063–2065. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00109-3

194. Katskov D.A., Grinshtein I.L., Kruglikova L.P. Vaporisation of In, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Se and Te from a graphite surface by Atomic Absorption Analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 33, no. 5, pp. 1175–1181. doi: 10.1007/BF00615538

195. L'vov B.V., Nikolaev V.G. Calculation of diffusion coefficients for metal vapors for electrothermal atomic-absorption spectrometry. *J. Applied. Spectroscopy*, 1987, vol. 46, no. 1, pp. 1–5. doi: 10.1007/BF00660271

196. Sadagoff Y. M. Measurement of the diffusion coefficients of metal vapors in graphite furnaces. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 7, pp. 907–915. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00189-0

197. Falk H.A. A theoretical analysis of the diffusion process in flameless atomizers. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1978, vol. 33, no. 9, pp. 695–700. doi: 10.1016/0584-8547(78)80081-0

198. Woodriff R., Marincovic M., Howald R.A., Eliezer I. Sample loss mechanism in a constant temperature graphite furnace. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 13, pp. 2008–2012. doi: 10.1021/ac50021a031

199. Fuller C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. The kinetics and mechanism of atomization for copper. *Analyst*, 1974, vol. 99, pp. 739–744. doi: 10.1039/AN9749900739

200. Histén T.E., Gu'ell O.A., Chavez I.A., Holcombe J.A. Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal computer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9–10, pp. 1279–1289. doi: 10.1016/0584-8547(96)01505-4

201. Van den Broek W.M.G.T., de Galan L. Supply and removal of sample vapour in graphite thermal atomizers. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 14, pp. 2176–2186. doi: 10.1021/ac50022a019

202. Paveri-Fontana S.L., Tessari G., Torsi G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. A theoretical calculation. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 8, pp. 1032–1038. doi: 10.1021/ac60344a013

203. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Recovery of the source parameters from the response function. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 6, pp. 839–842. doi: 10.1021/ac60356a025

204. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Experimental. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 6, pp. 842–849. doi: 10.1021/ac60356a026

205. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. Lead release. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 9, pp. 1318–1324. doi: 10.1021/ac50003a017

206. Holcombe J.A., Rayson G.D., Akerlind N. Time and spatial absorbance profiles within a graphite furnace atomizer. *Spectrochim.*

- Acta*, Part B, 1982, vol. 37, no. 4, pp. 319-330. doi: 10.1016/0584-8547(82)80069-4
207. Holcombe J.A. Vapour expulsion and loss from a graphite furnace atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1983, vol. 38, no. 4, pp. 609-615. doi: 10.1016/0584-8547(83)80035-4
208. Gilmutdinov A.Kh., Fishman I.C. Formation of an absorbing layer of atoms in half-closed atomizers for atomic absorption spectrometry. Large atomizers. *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 2, pp. 166-172. doi: 10.1007/BF00662735
209. Gilmutdinov A.Kh., Fishman I.C. Formation of an absorbing Layer of atoms in half-closed atomizers for atomic absorption spectrometry. Small atomizers. *J. Applied Spectroscopy*, 1982, vol. 37, no. 4, pp. 1103-1109. doi: 10.1007/BF00664500
210. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Mechanism of atom loss in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 8, pp. 1100-1106. doi: 10.1021/ac50016a012
211. Baxter D.C., Frech W. Temperature gradients as a limiting factor for absolute analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1987, vol. 42, no. 8, pp. 1005-1010. doi: 10.1016/0584-8547(87)80112-X
212. Smets B. Atom formation and dissipation in electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1980, vol. 35, no. 1, pp. 33-42. doi: 10.1016/0584-8547(80)80100-5
213. Slavin W., Manning D.G., Carnrick G. Effect of graphite furnace substrate materials on analysis by furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, no. 9, pp. 1504-1509. doi: 10.1021/ac00232a047
214. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Evaluation of pyrolytic-graphite-coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no.1, pp. 90-97. doi: 10.1021/ac50009a033
215. Ortner H.M., Schlemmer G., Welz B., Wegscheider W. Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry—I: Polycrystalline electrographite tubes with and without pyrographite coating. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1985, vol. 40, no.7, pp. 959-977. doi: 10.1016/0584-8547(85)80066-5
216. Hadgu N., Frech W. Performance of side-heated graphite atomizers in atomic absorption spectrometry using tubes with end caps. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1994, vol. 49, no. 5, pp. 445-457. doi: 10.1016/0584-8547(94)80037-5
217. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 1. Atomizer with closed injection port. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 9, pp. 1077-1093. doi: 10.1016/0584-8547(95)01303-V
218. Hadgu N., Ohlsson K.E.A., Frech W. Diffusion vapour transfer modelling for end-capped atomizers. Part 2. Atomizer with open injection port. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1081-1093. doi: 10.1016/0584-8547(96)01463-2
219. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Bertels P.C. Atomization under pressure in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1977, vol. 32, no. 5-6, pp. 257-277. doi: 10.1016/0584-8547(77)80009-8
220. L'vov B.V., Katskov D.A., Kruglikova L.P. Atomic absorption determination of average temperature of inhomogeneous absorbing layers. *J. Applied Spectroscopy*, 1971, vol. 14, no. 5, pp. 569-575. doi: 10.1007/BF00605790
221. L'vov B.V. Application of atomic-absorption spectroscopy in physical investigations. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1972, vol. 12, pp. 651-681. doi: 10.1016/0022-4073(72)90175-6
222. Browner R.F., Winefordner J.D. Measurement of flame temperatures by a two-line atomic absorption method. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 2, pp. 247-252. doi: 10.1021/ac60310a020
223. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. The temperature of atomic vapour in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1977, vol. 32, no. 5-6, pp. 231-255. doi: 10.1016/0584-8547(77)80008-6
224. Chakrabarti C.L., Wu S., Karwowska R., Rogers J.T., Haley L., Bertels P.C., Dick R. Temperature of platform, furnace wall and vapour in a pulse-heated electrothermal graphite furnace in atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 415-448. doi: 10.1016/0584-8547(84)80049-X
225. Bratzel M.P., Chakrabarti C.L. Determination of the temperature of the atomic vapor produced by a mini-massmann carbon rod atomizer and by a west-type carbon filament atomizer using atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1973, vol. 63, no. 1, pp. 1-10. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82168-1
226. Adams M.J., Kirkbright G.F. The application of optical pyrometric and two-line atomic absorption techniques to the determination of temperatures in a graphite furnace atomizer. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 84, no. 1, pp. 79-88. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82841-5
227. Katskov D., Darangwa N. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 1. The model and calculation algorithm. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1079-1090. doi: 10.1039/C8JA00278A
228. Katskov D., Darangwa N., Heitmann U. Application of Langmuir theory of evaporation to the simulation of sample vapor composition and release rate in graphite tube atomizers. Part 2. Verification of the methodology and investigation of atomization of Ag and Cu. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 1091-1101. doi: 10.1039/C8JA00278A
229. Darangwa N., Katskov D.A., Heitmann U. Making ET AAS determination less dependent on vaporization kinetics of the analytes. *S. Afr. J. Chem.*, 2013, vol. 66, pp. 207-215.
230. Frech W., Persson J.A., Cedergren A. Chemical reactions in atom reservoirs used in atomic absorption spectroscopy, *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, 1980 vol. 3, pp. 279-297.
231. Katskov D.A. Modern ideas regarding the mechanism of thermal atomization of material in atomic-absorption analysis (Review). *J. Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 38, no. 2, pp. 145-166. doi: 10.1007/BF00662734
232. Sturgeon R. Graphite furnace atomic absorption spectrometry: Fact and fiction. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1986, vol. 324, no. 8, pp. 807-818. doi: 10.1007/BF00473175
233. Maessen F.J.M.J., Posma F.D. Fundamental aspects of flameless atomic absorption using the mini-Massman carbon rod atomizer. *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, no. 11, pp. 1439-1444. doi: 10.1021/ac60347a035
234. Talmi Y., Morrison G.H. Induction furnace method in atomic spectrometry. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 8, pp. 1455-1466. doi: 10.1021/ac60316a012
235. Campbell W.C., Ottaway J.M. Atom-formation processes in carbon furnace atomizers used in atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 1974, vol. 21, no. 8, pp. 837-844. doi: 10.1016/0039-9140(74)80221-3
236. Byrne J.P. A mechanism for non-flame atomization in atomic absorption spectroscopy. *Austr. J. Chem.*, 1979, vol. 32, no. 2, pp. 249-255. doi: 10.1071/CH9790249
237. Johnson D.J., Chapp B.L., West T.S., Dagnall R.M. Some observations on the vaporisation on samples with carbon filament atomizer. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 8, pp. 1234-1240. doi: 10.1021/ac60358a038
238. Agget J., Sprout A.J. Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1974, vol. 72, no.1, pp. 49-56. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82947-0
239. Wendl W., Müller-Vogt G. Chemical reactions in the graphite tube for some carbide and oxide forming elements. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 237-242. doi: 10.1016/0584-8547(84)80031-2

240. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 12, pp. 1792-1807. doi: 10.1021/ac50006a041
241. Panichev N.A., Ma Q., Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L., Pavski V. Condensation of analyte vapor species in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 5, pp. 719-731. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00253-5
242. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Lamoureux M.M., Hutton J.C., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C., Gilmudinov A.Kh. Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 973-997. doi: 10.1016/0584-8547(96)01501-7
243. Lamoureux M. M., Chakrabarti C.L., Hutton J.C., Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Grégoire D.C. Mechanism of aluminium spike formation and dissipation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 14, pp. 1847-1867. doi: 10.1016/0584-8547(95)01367-9
244. Hughes D.M., Chakrabarti C.L., Goltz D.M., Sturgeon R.E., Grégoire D.C. Investigation of Vapor Condensation in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry by the Shadow Spectral Digital Imaging Technique. *Appl. Spectrosc.*, 1996, vol. 50, no. 6, pp. 715-731. doi: 10.1366/0003702963905628
245. Chakrabarti C.L., Gilmudinov A.Kh., Hutton J.C. Digital imaging of atomization processes in electrothermal atomizers for atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1993, vol. 65, no. 6, pp. 716-723. doi: 10.1021/ac00054a011
246. Baird R.B., Gabrielian S.M. A tantalum foil lined graphite tube for the analysis of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 1974, vol. 28, no. 3, pp. 273-274. doi: 10.1366/00037027477432470
247. Wall S.D. Sensitivity enhancement in flameless atomization systems by use of rigid tungsten collar. *Talanta*, 1977, vol. 24, no. 12, pp. 755-757. doi: 10.1016/0039-9140(77)80208-7
248. Runnels J.H., Merrifield R., Fisher H.B. Analysis of petroleum for trace metals. A method for improving detection limits for some elements with graphite furnace atomizer. *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 8, pp. 1258-1263. doi: 10.1021/ac60358a020
249. Fonseca R.W., Güell O.A., Holcombe J.A. Electrothermal atomization of copper from graphite and tantalum surfaces. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1990, vol. 45, no. 11, pp. 1257-1264. doi: 10.1016/0584-8547(90)80068-T
250. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. Kinetics of indium atomization from different atomizer surfaces in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Talanta*, 1993, vol. 40, no. 12, pp. 1839-1846. doi: 10.1016/0039-9140(93)80105-Z
251. Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 1. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interferences from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 82, no. 1, pp. 83-92. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82206-6
252. Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 2. An experimental study of the role of hydrogen in eliminating the interference from chlorine in the determination of lead in steel. *Anal. Chim. Acta*, 1976, vol. 82, no. 1, pp. 93-102. doi: 10.1016/S0003-2670(01)82207-8
253. Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 3. A study of factors influencing the determination of lead in strong sodium chloride solutions. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 88, no. 1, pp. 57-67. doi: 10.1016/S0003-2670(01)96049-0
254. Persson J.E., Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 4. A theoretical study of factors influencing the determination of aluminium. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 92, no. 1, pp. 85-93. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84573-6
255. Persson J.E., Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures, Part 5. An experimental study of factors influencing the determination of aluminium. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 92, no. 1, pp. 95-104. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84574-8
256. Johansson K., Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 6. A study of some factors influencing the determination of lead in sulphate matrices. *Anal. Chim. Acta*, 1977, vol. 94, no. 2, pp. 245-265. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84524-4
257. Frech W., Cedergrén A. Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 7. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of silicon. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 113, no. 2, pp. 227-235. doi: 10.1016/S0003-2670(01)93736-5
258. Persson J.E., Frech W. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 119, no. 1, pp. 75-85. doi: 10.1016/S0003-2670(00)00032-5
259. Cedergrén A., Frech W., Lundberg E., Persson J.A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part 9. An atomization system with controlled atmosphere and temperature for the determination of volatile elements in complex matrices. *Anal. Chim. Acta*, 1981, vol. 128, pp. 1-8. doi: 10.1016/S0003-2670(01)84078-2
260. Pypyshev A.A. [*Atomic absorption spectral analysis*]. Moscow, Technosphera, 2009, 781 p.
261. Histen T.E., Holcombe J.A. Simple approach for the determination of the order of release in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 911-921. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00124-4
262. Rayson G.D., Holcombe J.A. Tin atom formation in a graphite furnace atomizer. *Anal. Chim. Acta*, 1982, vol. 136, pp. 249-260. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95384-X
263. Rojas D., Olivares W. A method for the determination of kinetic order and energy of the atom formation process in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, (ETA-AAS). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1992, vol. 47, no. 3, pp. 387-397. doi: 10.1016/0584-8547(92)80033-D
264. Xiu-Ping Y., Zhe-Ming N., Xiao-Tao Y., Guo-Qiang H. An approach to the determination of the kinetic parameters for atom formation in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1993, vol. 48, no. 4, pp. 605-624. doi: 10.1016/0584-8547(93)80064-2
265. Fonseca R.W., McNally J., Holcombe J.A. Mechanisms of vaporization for silver and gold using electrothermal atomization. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1993, vol. 48, no. 1, pp. 79-89. doi: 10.1016/0584-8547(93)80009-J
266. Sturgeon R.E., Siu K.W.M., Gardner G.J., Berman S.S. Carbon-oxygen reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 1, pp. 42-50. doi: 10.1021/ac00292a013
267. Majidi V., Xu N., Smith R.G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 1, pp. 3-35. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00163-9
268. Majidi V., Smith R.G., Xu N., McMahon M.W., Bossio R. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 2000, vol. 55, no. 12, pp. 1787-1822. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00276-7
269. Katskov D.A., L'vov B.V., Polzik L.K., Semenov Yu.V. Investigation of the process of the formation of an absorption layer of atoms in graphite furnaces in atomic-absorption analysis. *J. Ap-*



- plied Spectroscopy*, 1977, vol. 26, no. 4, pp. 430-436. doi: 10.1007/BF00606937
270. Katskov D.A. Analysis of chemical processes on the surface of thermal atomizers in atomic absorption measurements. *J. Applied Spectroscopy*, 1979, vol. 30, no. 4, pp. 427-433. doi: 10.1007/BF00616171
271. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Investigation of the vaporization of beryllium, calcium, strontium, barium and aluminium from a graphite surface by atomic absorption spectrometry. *J. Applied Spectroscopy*, 1980, vol. 33, no. 6, pp. 1286-1291. doi: 10.1007/BF00614027
272. Katskov D.A., Grinshtein I.L. An atomic absorption study of the evaporation of alkali metals from graphite. *J. Applied Spectroscopy*, 1981, vol. 34, no. 5, pp. 477-482. doi: 10.1007/BF00613047
273. Katskov D.A., Grinshtein I.L. Study of evaporation of iron, cobalt, nickel, chromium and manganese in graphite electrothermal atomizers for atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1982, vol. 36, no. 3, pp. 261-264. doi: 10.1007/BF00659753
274. Bolgar A.S., Turchanin A.G., Fesenko V.V. [*Thermodynamic properties of carbides*]. Kiev, Naukova dumka, 1973, 271 p. (in Russian).
275. Aronson S., Salzano P.Y., Bellafiore D. Thermodynamic properties of the potassium-graphite lamellar compounds from solid state emf measurement. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 49, no. 1, pp. 434-439. doi: 10.1063/1.1669840
276. Fedorov V.B., Shorshorov M.Kh., Khakimova, D.K. [*Carbon and its interaction with metals*]. M, Metallurgiya, 1978, 208 p. (in Russian).
277. Hirth J.P., Pound G.M. *Condensation and Evaporation*, Oxford, Pergamon Press, 1963, 190 p.
278. Katskov D.A., Kopeikin V.A. Development of the theory of the atomization of oxides in electrothermal atomic-absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1988, vol. 48, no. 1, pp. 17-23. doi: 10.1007/BF00657257
279. Katskov D.A., Kopeikin V.A. Oxygen in metal-oxide atomization in electrothermal atomization electrothermal atomic absorption analysis. *J. Applied Spectroscopy*, 1988, vol. 48, no. 2, pp. 116-122. doi: 10.1007/BF00661982
280. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. An alternative to the popular atomization concept for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 9-10, pp. 1291-1295. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01481-4
281. Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Chemically assisted release of transition metals in graphite atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 554-564. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.013
282. Bulska E., Piaścik M., Katskov D., Darangwa N., Grotti M. Investigation of aging processes of graphite tubes modified with iridium and rhodium used for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2007, vol. 62, no. 11, pp. 1195-1202. doi: 10.1016/j.sab.2007.08.005
283. Kikoin I.K. (Editor), [*Tables of Physical Constants. Reference book*]. Moscow, Atomisdat, 1976, 1008 p. (in Russian).
284. Samsonov G.V., Borisova A.L. et. al. [*Physical and chemical properties of oxides*]. Moscow, Metallurgiya, 1978, 472 p. (in Russian)
285. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu. A., Ivanov V. P., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 1. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of thallium, indium, gallium and aluminium atoms. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, vol. 6, pp. 505-519. doi: 10.1039/JA9910600505
286. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Ivanov V. P., Voloshin A.V., Dittich K. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 2. Dynamics of formation and structure of the absorption layer of aluminium, indium and gallium molecules, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, vol. 7, pp. 675-683. doi: 10.1039/JA9920700675
287. Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. Shadow spectral filming: a method of investigating electrothermal atomization. Part 3. Dynamics of longitudinal propagation of an analyte within graphite furnaces. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, vol. 8, pp. 387-395. doi: 10.1039/JA9930800387
288. Volynsky A.B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). *Spectrochim. Acta*, Part B, 1996, vol. 51, no. 13, pp. 1573-1589. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01545-5
289. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). I. General approach. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 4, pp. 509-535. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00093-7
290. Volynsky A.B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry (Review). II. Practical aspects. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1998, vol. 53, no. 12, pp. 1607-1645. doi: 10.1016/S0584-8547(98)00221-3
291. Katskov D., Mofolo R., Tittarelli P. Energy transfer caused by reactions in graphite tube atomizer. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2001, vol. 56, no. 9, pp. 1625-1644. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00249-X
292. Katskov D., Darangwa N., Grotti M., Chemically assisted release of transition metals in graphite vaporisers for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta*, Part B, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 554-564. doi: 10.1016/j.sab.2006.03.013
293. Eliashevich M.A. [*Atomic and molecular spectroscopy*], Moscow, Fismatgis, 1962, 892 p. (in Russian).
294. Jackson J.G., Fonseca R.W., Holcombe J. A. Migration of Ag, Cd and Cu into highly oriented pyrolytic graphite and pyrolytic coated graphite. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 14, pp. 1837-1846. doi: 10.1016/0584-8547(95)01377-6
295. Katskov D.A., Shwarzer R., Marais P.J.J., McCrindle R.I. Diffusion of molecular vapors through heated graphite. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1995, vol. 50, no. 8, pp. 763-780. doi: 10.1016/0584-8547(94)00165-R
296. Heitmann U., Becker-Ross H., Florek S., Huang M.D., Okrusch M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, vol. 21, pp. 1314-1320. doi: 10.1039/B607384K
297. Colares L., Pereira E.R., Merib J., Silva J.C., Silva J.M., Welz B., Carasek E., Borges D.L.G. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, vol. 30, pp. 381-388. doi: 10.1039/C4JA00391H
298. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. Identification of molecular spectra, Chapman & Hall, 3d Ed. 1965, 369 p.
299. ASTM Standard D 6732-02, "Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry," *ASTM International*, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
300. ASTM Standard D 4239-05 Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods, *ASTM International*, W. Conshohocken, PA, USA, 2005.
301. Slavin W., Carnrick G.R. The possibility of standardless furnace atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, Part B, 1984, vol. 39, no. 2-3, pp. 271-282. doi: 10.1016/0584-8547(84)80035-X
302. L'vov B.V. A continuum source vs. linear source on the way toward absolute graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta*, Part B, 1999, vol. 54, no. 11, pp. 1637-1646. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00087-7

**Применение программы МАТЛАБ для моделирования процессов атомизации**

Следующая последовательность действий рекомендуется при моделировании процессов атомизации оксидов в трубчатых графитовых атомизаторах [227].

После установки программы МАТЛАБ (версия 6 или более поздняя) следует скопировать и сохранить файлы *Main* и *Data* в специальной Matlab m папке. В представленном примере по моделированию атомизации Mn эти файлы названы *MnMain* и *MnData*; для других элементов это может быть, например, *PbMain* и *PbData* для Pb. Соответствующие поправки должны быть внесены в названия и в содержания файлов (1 и 5 строка, соответственно). Справочные данные по термодинамическим характеристикам процессов (1-5) (энтропия и энтальпия, H1, S1, H2, S2, etc.) должны быть введены в *Data* файл (удалив символ %) вместе с константой равновесия, например,  $K1 = \exp(S1/R - H1/(R \cdot T))$  вместо  $K1 = 0$ .

Геометрия печи, поток аргона, температуры пиролиза и атомизации, время и другие параметры можно изменять в соответствии с моделируемыми условиями эксперимента. Начальные условия, в том числе, температура, количество частиц каждого сорта и интегральная абсорбция в произвольных единицах должны быть введены в *Main* file. В приведенном примере для Mn использовались начальные условия: температура пиролиза 1573 K, 3000 условных частиц оксида и 0 для других параметров. Результаты расчета можно представить на одной или нескольких диаграммах, что также должно быть отражено в *Main* файле. Для начала расчетов надо включить МАТЛАБ, вывести в текущую директорию файлы *Main* и *Data*, а в командную строку ввести имя *Main* файла (например, *MnMain*).

**MATLAB 6.1 Script:**

*Data file: Mndata*

function derivs=Mndata(t,y)

```
T=y(1);           % Temperature of the tube, K
OXc=y(2);          % Amount of oxide in condensed phase, arbitrary units
Mc=y(3);           % Amount of metal formed from oxide in condensed phase
O2=y(4);           % Amount of oxygen in gas phase
OXg=y(5);          % Amount of oxide in gas phase
MCc=y(6);          % Amount of metal in condensed phase as carbide
M2g=y(7);          % Amount of metal as dimers in gas phase
Mg=y(8);           % Amount of metal as atoms in gas phase
A=y(9);            % Integrated absorbance, arbitrary units
Q=y(10);           % Normalized integrated absorbance, arbitrary units
% CONSTANTS, PARAMETERS AND VARIABLES
NA=6.022e23;        % Avogadro constant, mol^(-1)
R=8.314;            % Gas constants J*(K*mol)^(-1)
P=1.013e5;          % Atmospheric pressure, Pa
dm = 3.0e-10;       % Average diameter of atoms and molecules
B=6e8;              % dm^2*P*NA/R, K/m
L=0.02;             % Tube length, m
D=0.006;            % Tube diameter, m

Tp=1573;            % Pyrolysis temperature, K
tp=0.2;             % Pyrolysis time, s
Ta=2373;            % Atomization temperature, K
h=2000;             % Heating rate, K/s
c=0;                % Ar flow, m3/s
te=3.67e-3;         % Coefficient of thermal expansion for Ar K^(-1)
Dif 0=1.2e-5;       % Coefficient of diffusion for sample vapor in Ar, m^2/s;
n=1.8;              % Average temperature factor for diffusion
Dif=Dif 0*(T/298)^n; % Coefficient of diffusion for sample vapor in Ar, m^2/s;
% H1=;              % Enthalpy of reaction (1) MO(c)→MO(g), J/mol
% S1=;              % Entropy of reaction (1), J/(mol*K)
K1=0;               % Equilibrium constant of reaction (I)
H2=281000;          % Enthalpy of reaction (2) M(c)→M(g), J/mol
S2=141.6;           % Entropy of reaction (2), J/(mol*K)
K2=exp(S2/R-H2/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (II)
% H3=;              % Enthalpy of reaction (3) M(c)→0.5 M2(g), J/mol
% S3=;              % Entropy of reaction (3), J/(mol*K)
K3=0;               % Equilibrium constant of reaction (III)
```

```

H4=384900;          % Entropy of reaction (4)  $\text{MO(c)} \rightarrow \text{M(c)} + 0.5 \text{ O}_2$ , J/mol
S4=74.8;           % Entropy of reaction (4), J/(mol×K)
K4=exp(S4/R-H4/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (IV)
H7=-286000;        % Entropy of reaction (5)  $\text{M(g)} + n\text{C(c)} \rightarrow \text{MCn(c)}$ , J/mol
S7=-142.47;        % Entropy of reaction (5), J/(mol×K)
K7=exp(S7/R-H7/(R*T)); % Equilibrium constant of reaction (VII)
C=1;               % Surface area attributed to vacancies in graphite lattice
%EQUATIONS:
z1=(h-h*(sign(T-Ta)+1)/2)*(sign(t-tp)+1)/2; % Temperature
v1=8*Dif/L+2*c*te*T/(3.14*D^2)+te*L*z1; % Average velocity of mass transfer for metal atoms and dimers
v2=8*(1+4*L^2/D^2)*Dif/L+2*c*te*T/(3.14*D^2)+te*L*z1; % Average velocity of transfer for oxygen and oxide molecules
z2=v2*(B/T)*(K1+K4)*OXc; % Oxide in condensed phase
z3=(B/T)*(v2*K4*OXc-v1*(K2+K3)*Mc); % Metal in condensed phase formed from oxide
z4=v2*((B/T)*K4*OXc-L^(-1)*O2); % Oxygen
z5=v2*((B/T)*K1*OXc-L^(-1)*OXg); % Oxide in gas phase
z6=v1*(4*Mg*C/D-(B/T)*K7*MCc); % Metal-carbon compound on the wall
z7=v1*((B/T)*K3*Mc-L^(-1)*M2g); % metal as dimers in gas phase
z8=v1*(B/T)*K2*Mc+(v2-v1)*(B*x/T)*K1*OXc-z6-v1*Mg/L; % metal as atoms in gas phase
z9=Mg; % integrated absorbance (arbitrary units)
z10=L^(-1)*v1*Mg; % normalized integrated absorbance
derivs=[z1;z2;z3;z4;z5;z6;z7;z8;z9;z10];

```

*Main File:* Mnmain

```

clear
options = odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',[1e-9]);
tspan= [0:0.03:2];
y0=[800 3000 0 0 0 0 0 0 0 0];
[t,y]=ode15s('Mndata', tspan, y0, options);
figure(1)
plot(t,y(:,1),t,y(:,2),t,y(:,3),t,y(:,8),t,y(:,9),t,y(:,10))
%title('Oxide, metal free and bound by carbon in condensed phase');
xlabel('Time, s');
ylabel('Temperature, K; Amount, arbitrary units');
hold on

```



Спектры поглощения паров галогидных соединений щелочноземельных металлов

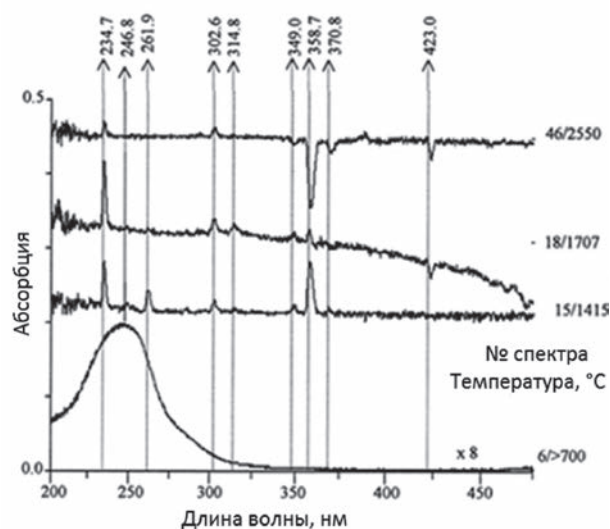


Рис. А2-1. 100 мкг  $\text{BeCl}_2$  (суспензия в хлороформе).

Fig. А2-1. 100  $\mu\text{g}$   $\text{BeCl}_2$  (slurry in chloroform).

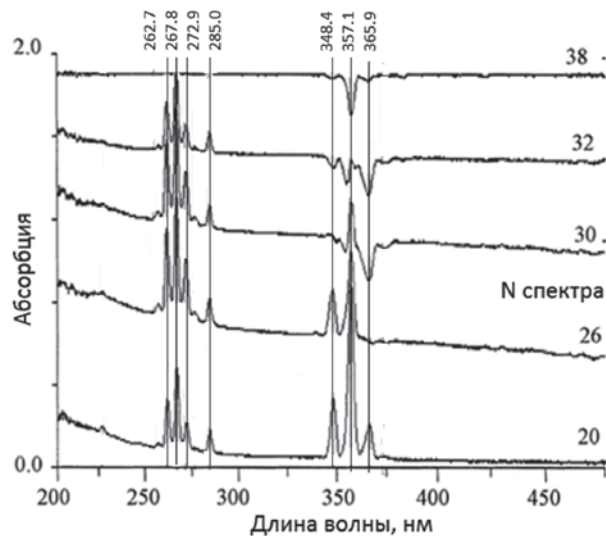


Рис. А2-3. 100 мкг  $\text{MgF}_2$  (суспензия в воде).

Fig. А2-3. 100  $\mu\text{g}$   $\text{MgF}_2$  (slurry in water).

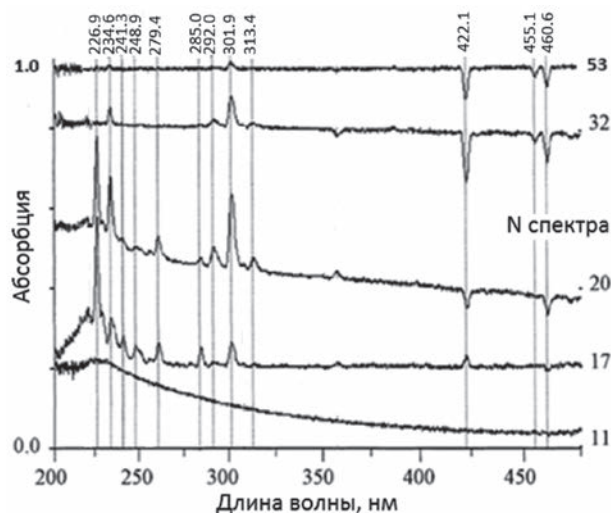


Рис. А2-2. 100 мкг  $\text{BeF}_2$  (суспензия в воде).

Fig. А2-2. 100  $\mu\text{g}$   $\text{BeF}_2$  (slurry in water).

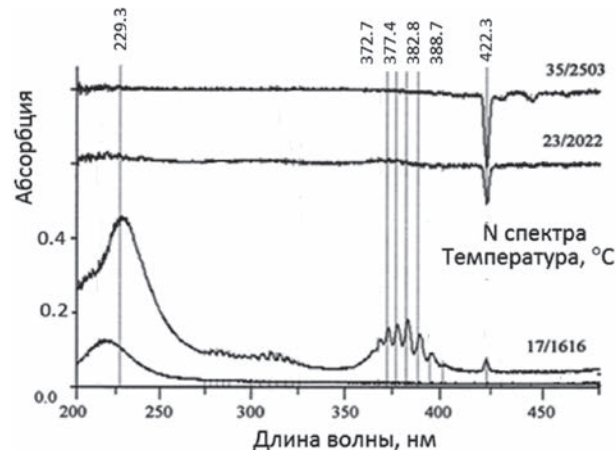


Рис. А2-4. 100 мкг  $\text{CaCl}_2$  (водный раствор).

Fig. А2-4. 100  $\mu\text{g}$   $\text{CaCl}_2$  (water solution).

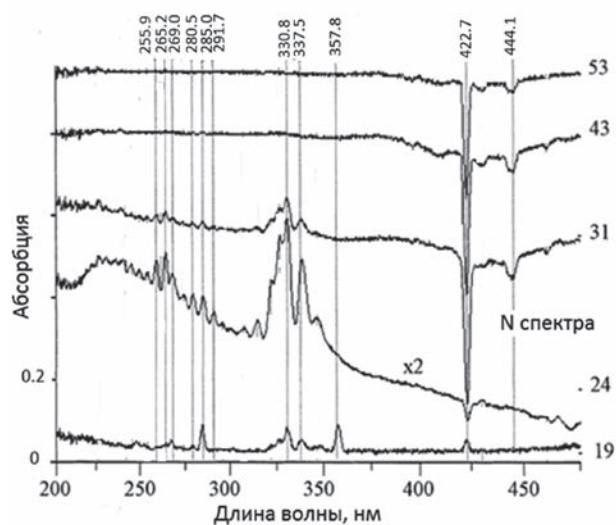


Рис. А2-5. 100 мкг  $\text{CaF}_2$  (суспензия в воде).

Fig. А2-5. 100  $\mu\text{g}$   $\text{CaF}_2$  (slurry in water).

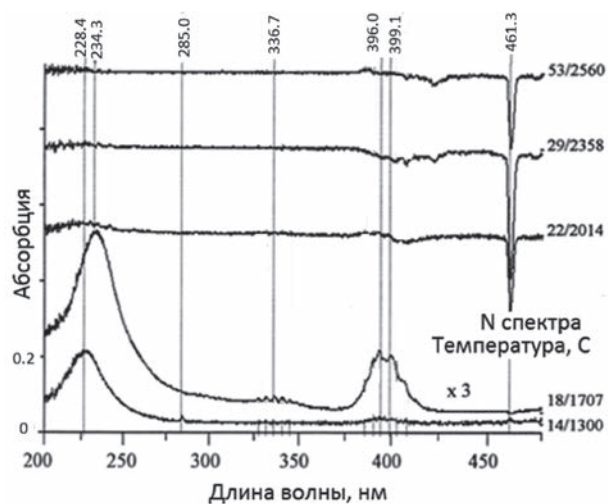


Рис. А2-6. 100 мкг Sr (водный раствор  $\text{SrCl}_2$ ).

Fig. A2-6. 100  $\mu\text{g}$  Sr (water solution  $\text{SrCl}_2$ ).

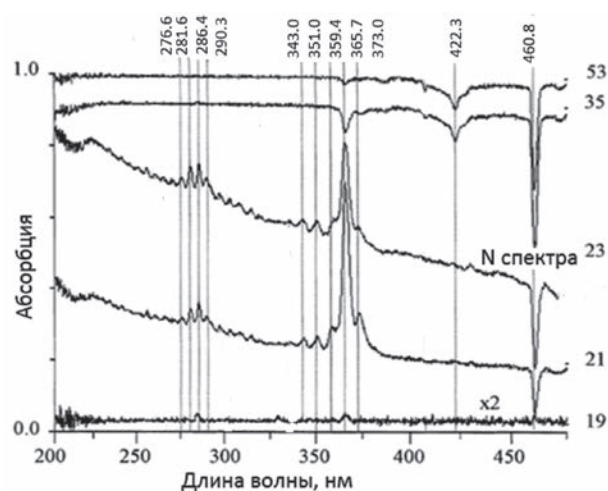


Рис. А2-7. 100 мкг  $\text{SrF}_2$  (суспензия в воде).

Fig. A2-7. 100  $\mu\text{g}$   $\text{SrF}_2$  (slurry in water).

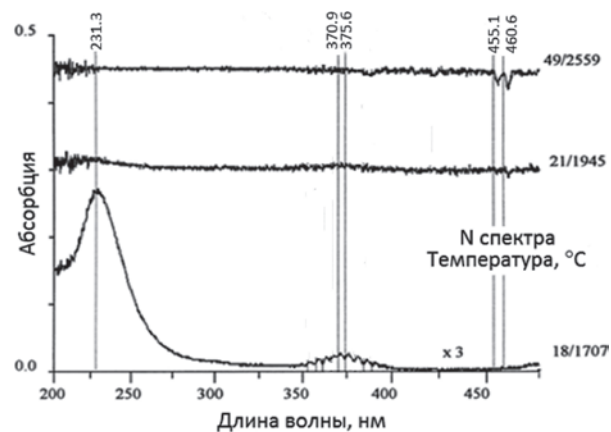


Рис. А2-8. 100 мкг  $\text{BaCl}_2$  в водном растворе.

Fig. A2-8. 100  $\mu\text{g}$   $\text{BaCl}_2$  in water.

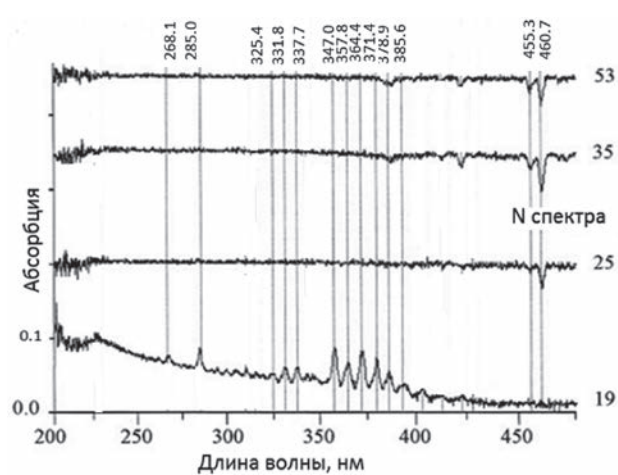


Рис. А2-9. 100 мкг  $\text{BaF}_2$  (суспензия в воде).

Fig. A2-9. 100  $\mu\text{g}$   $\text{BaF}_2$  (slurry in water).

Спектры поглощения соединений серы

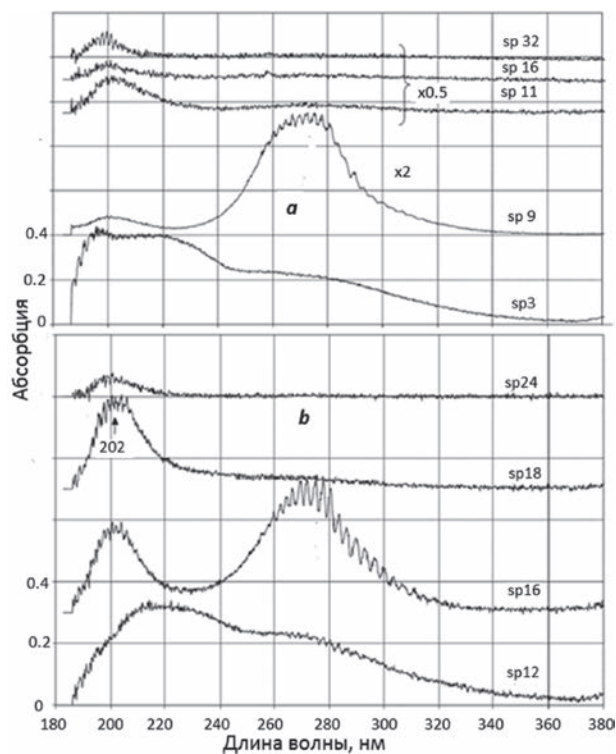


Рис. А3-1. Сухой остаток 10 мкл 1 %-ного раствора серы в этаноле (а) и  $\text{CCl}_4$  (b) в графитовой печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (b).

Fig. A3-1. Dry residue of 10  $\mu\text{L}$  of 1 % sulfur solution in ethanol (a) and  $\text{CCl}_4$  (b) in a pyrocoated tube (a) and filter furnaces (b).

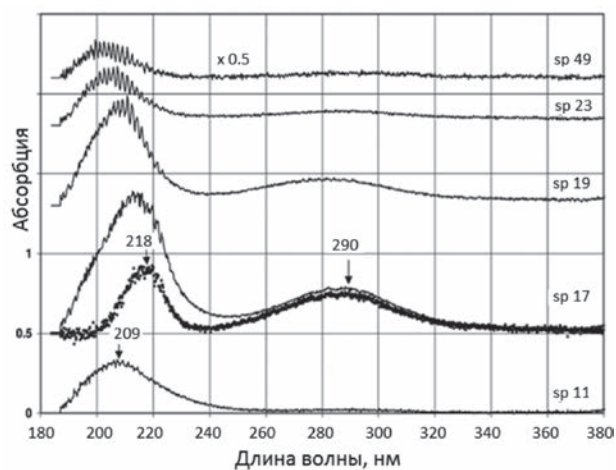


Рис. А3-2. Сухой остаток 10 мкл 1 % раствора серной кислоты в печи с пиропокрытием. Точками показана разность абсорбции в спектрах sp.17 и sp.11 после нормирования при 200 нм.

Fig. A3-2. Dry residue of 10  $\mu\text{L}$  of 1 % sulfuric acid in a pyrocoated tube. The dots show difference between spectra sp. 17 and sp. 11 after normalization at 200 nm.

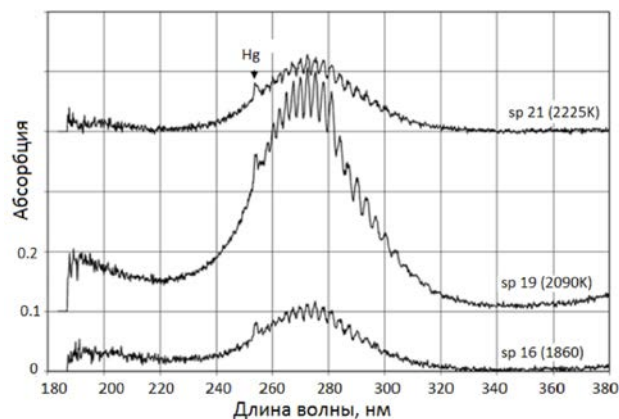


Рис. А3-3. 10 мкг сульфида ртути  $\text{HgS}$  (суспензия в воде) в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. A3-3. 10  $\mu\text{g}$  of mercury sulfide  $\text{HgS}$  (slurry in water) in a pyrocoated tube.

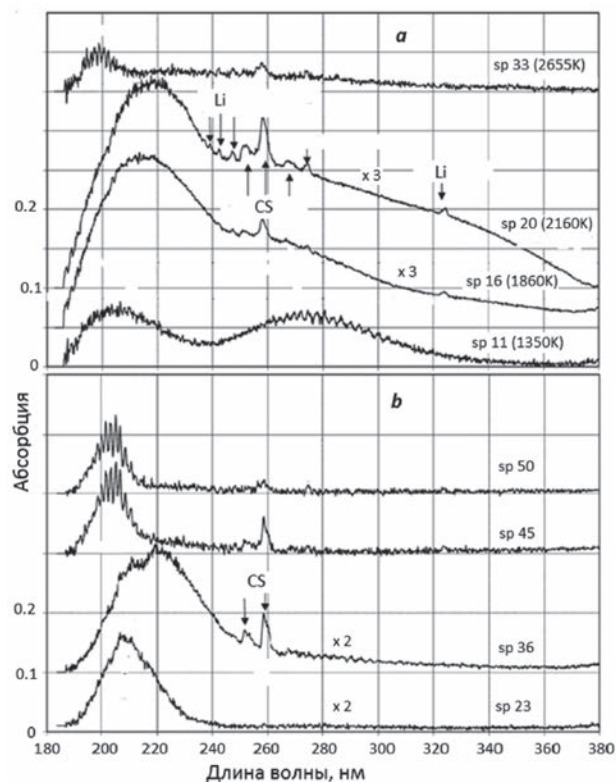


Рис. А3-4. 10 мкг сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (b).

Fig. A3-4. 10  $\mu\text{g}$  of lithium sulfate  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b)



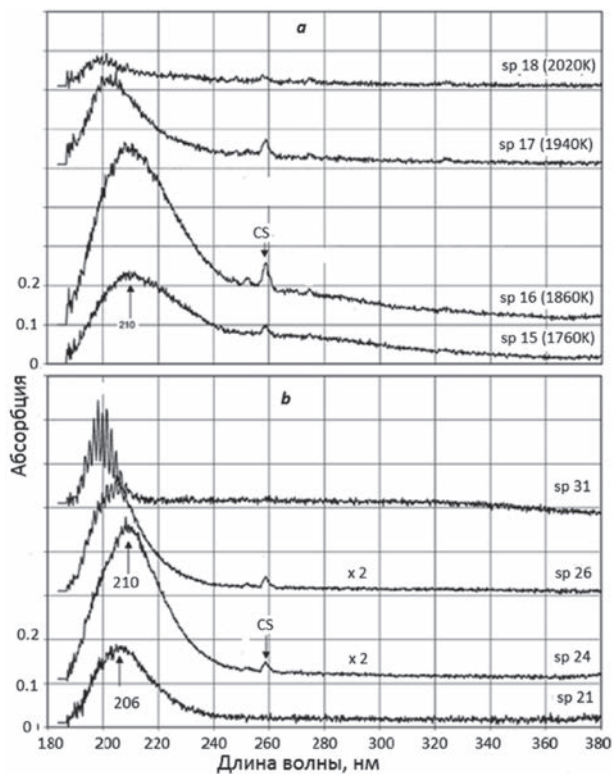


Рис. А3-5. 10 мкг сульфида лития LiS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).  
Fig. А3-5. 10 µg of lithium sulfide LiS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

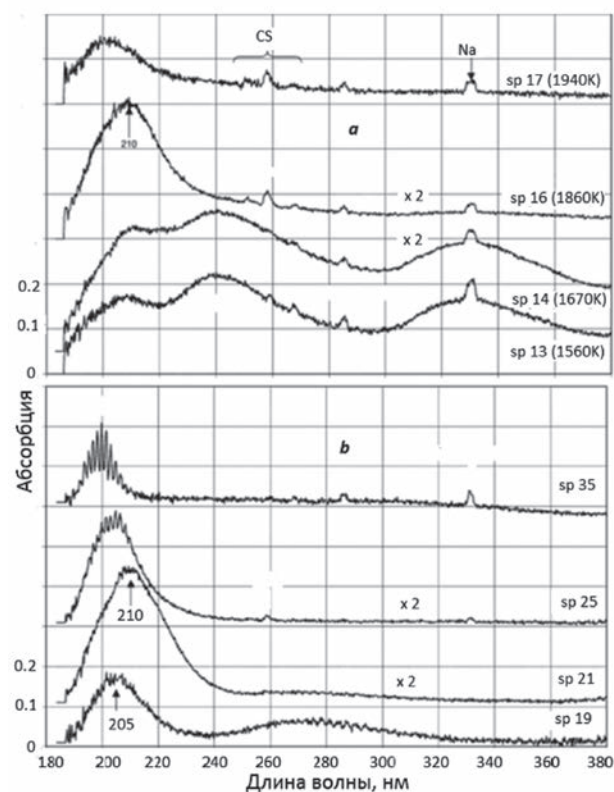


Рис. А3-7. 1 мкг сульфида натрия NaS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).  
Fig. А3-7. 1 µg of sodium sulfide NaS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

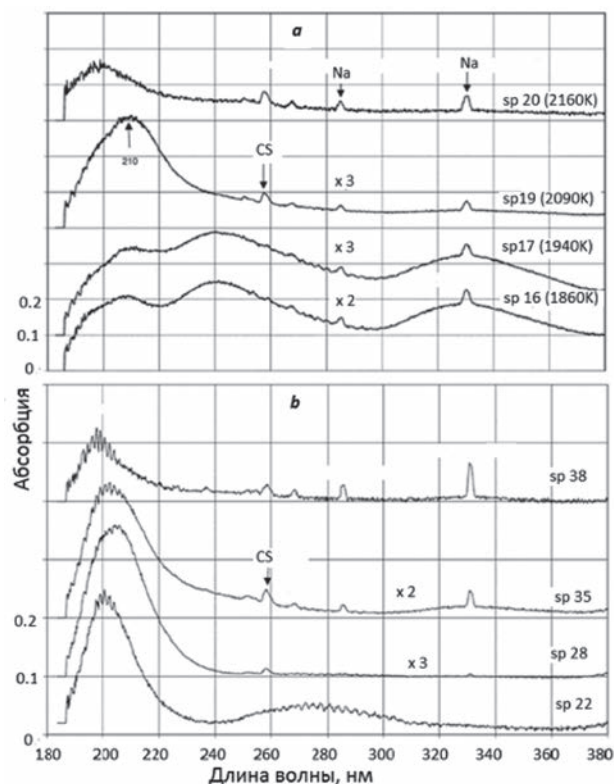


Рис. А3-6. 10 мкг сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).  
Fig. А3-6. 10 µg of sodium sulfate Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

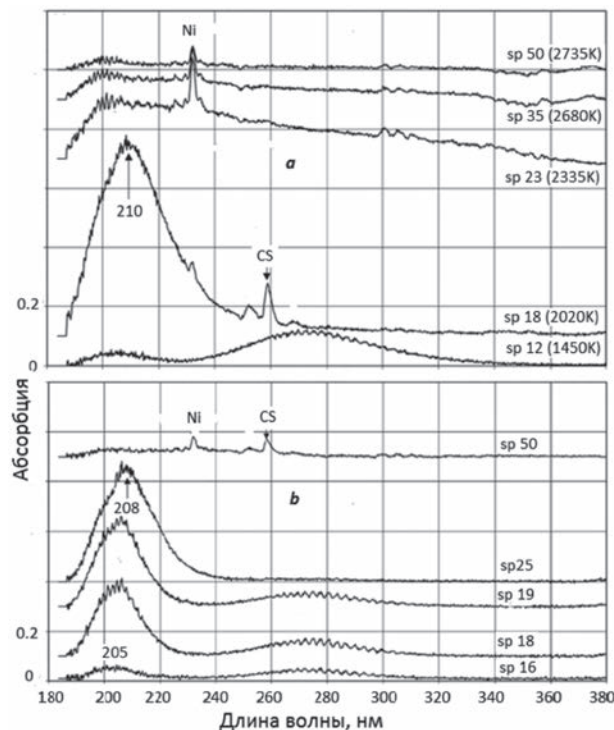


Рис. А3-8. 10 мкг сульфида никеля NiS (суспензия в воде) в печи с пиропокрытием (а) и с графитовым фильтром (б).  
Fig. А3-8. 10 µg of nickel sulfide NiS (slurry in water) in a pyrocoated tube (a) and filter furnace (b).

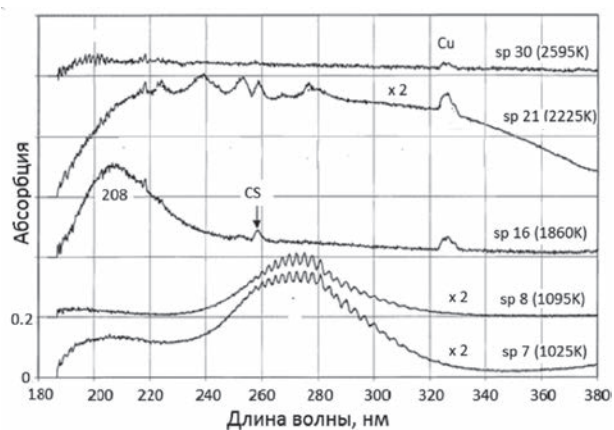


Рис. А3-9. 10 мкг сульфида меди CuS (суспензия в воде) в графитовой печи с пиропокрытием.

Fig. A3-9. 10  $\mu$ g of copper sulfide CuS (slurry in water) in a pyrocoated tube.

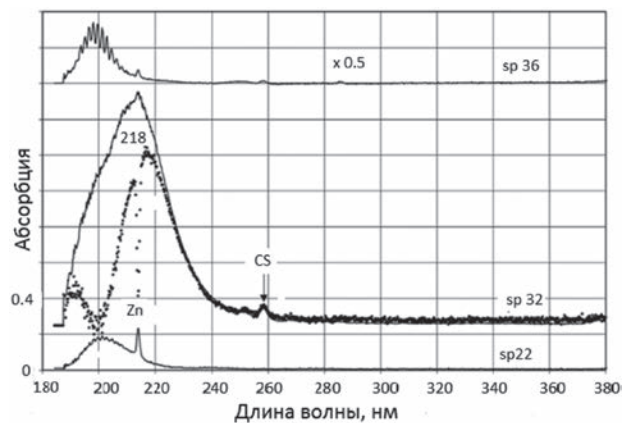
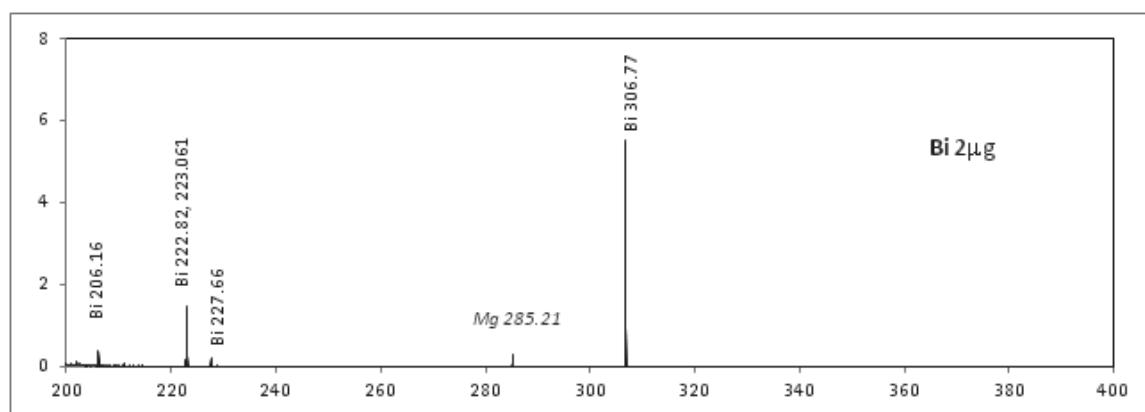
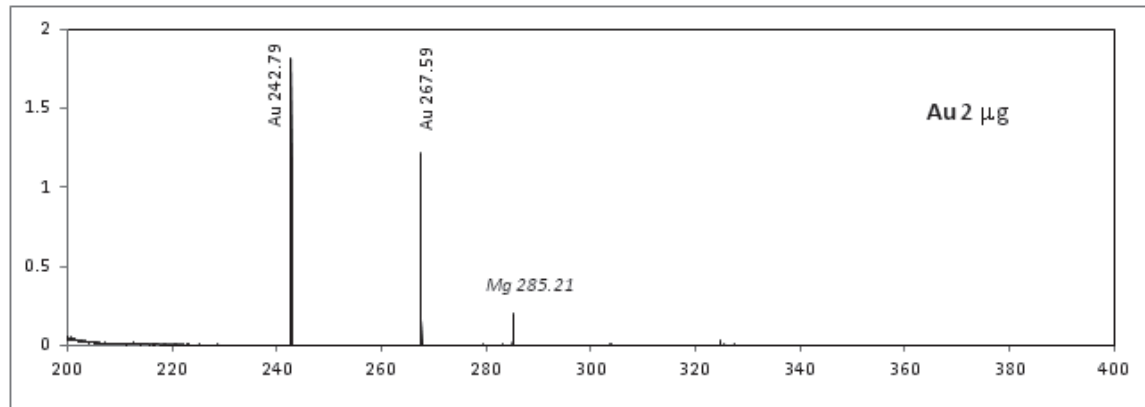
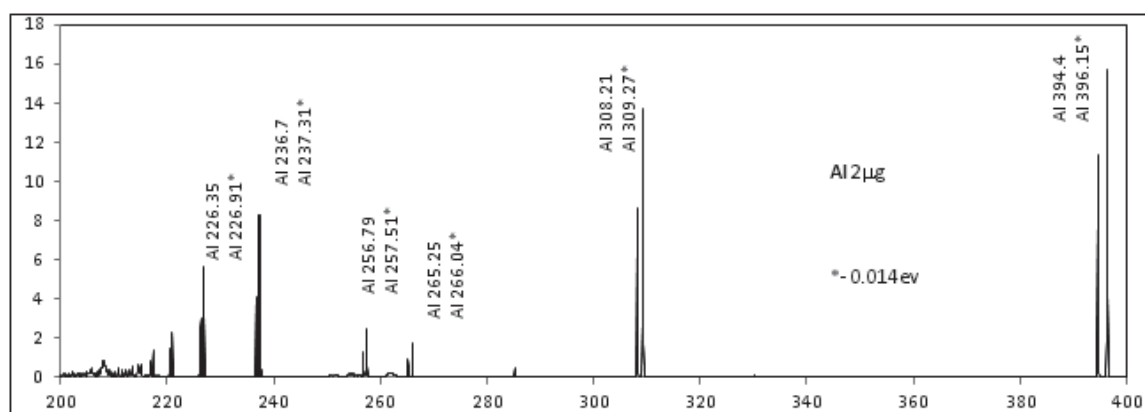
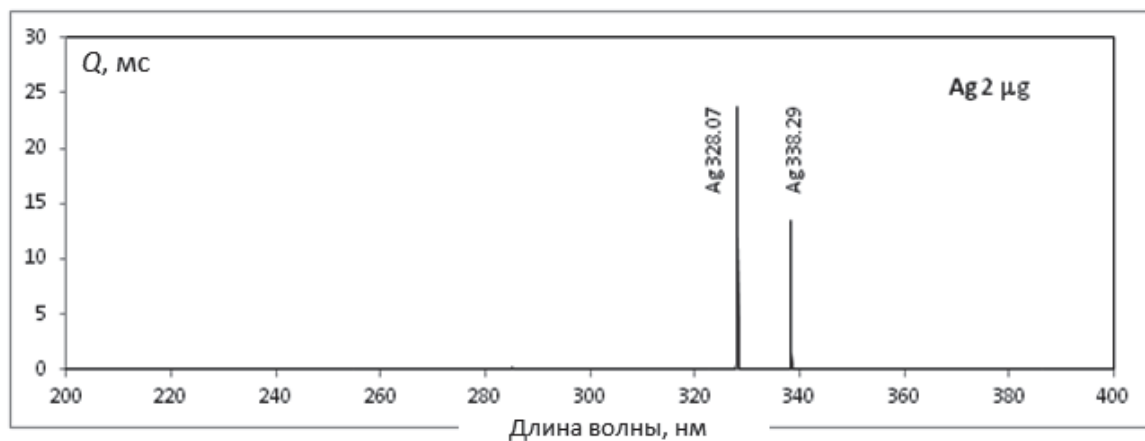


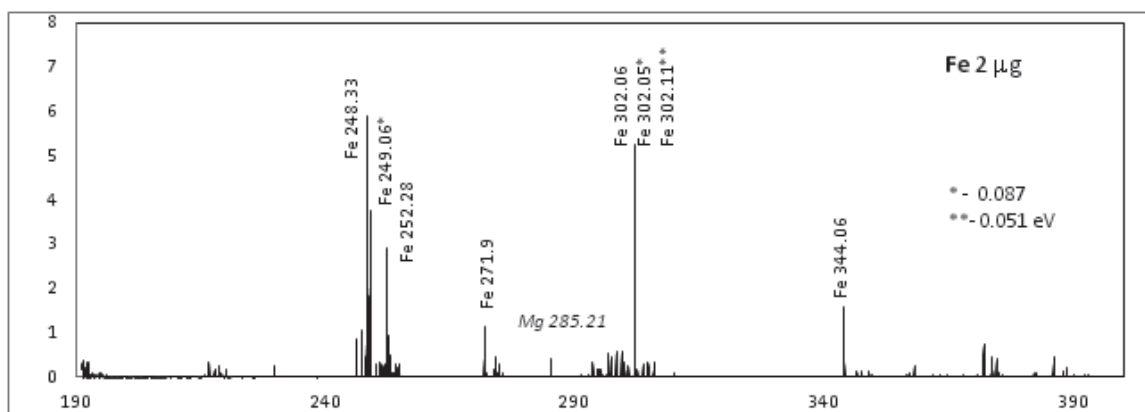
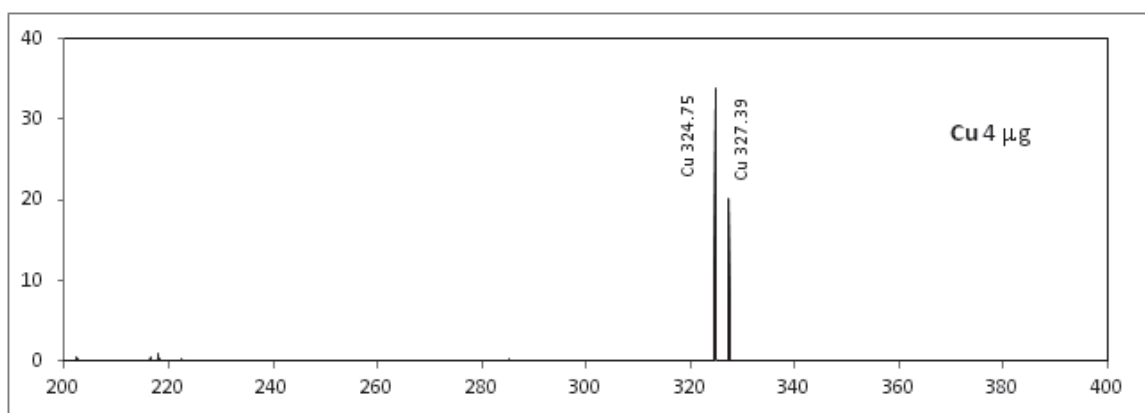
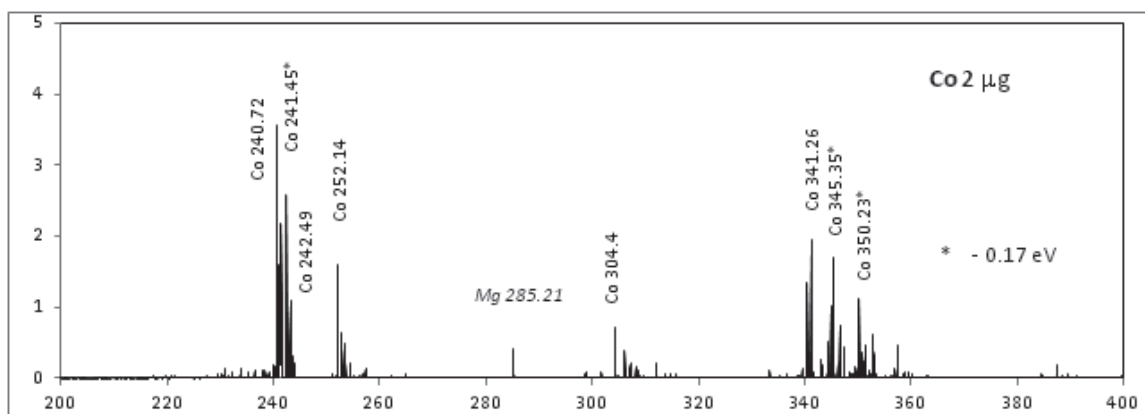
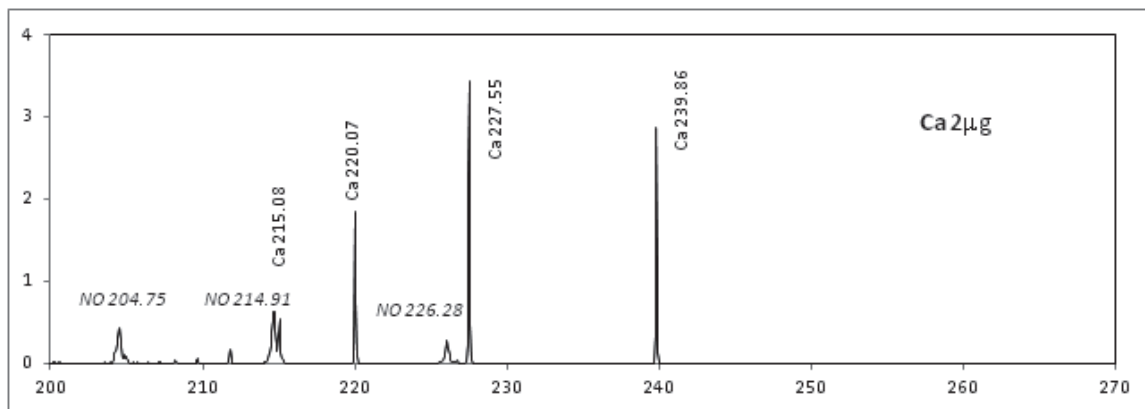
Рис. А3-10. 10 мкг сульфида цинка ZnS (суспензия в воде) в печи с графитовым фильтром. Точками показана разность абсорбции в спектрах sp. 32 и sp. 22 после нормирования при 200 нм.

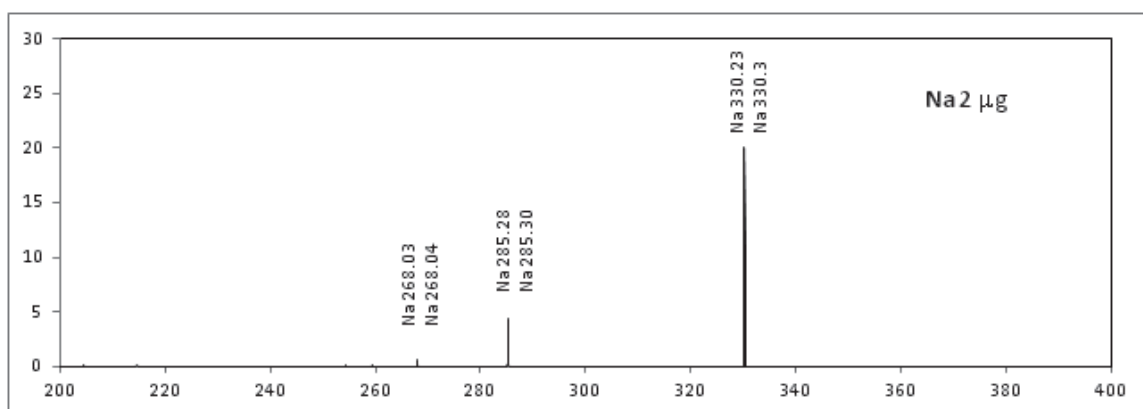
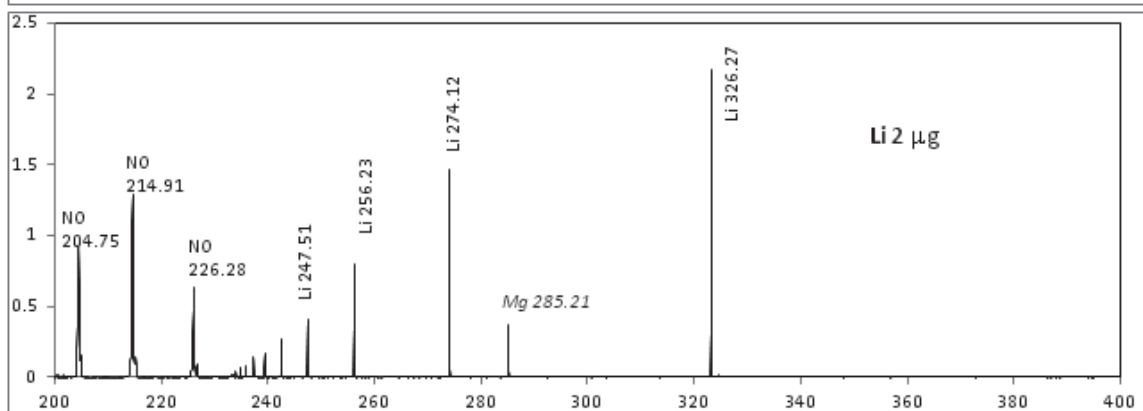
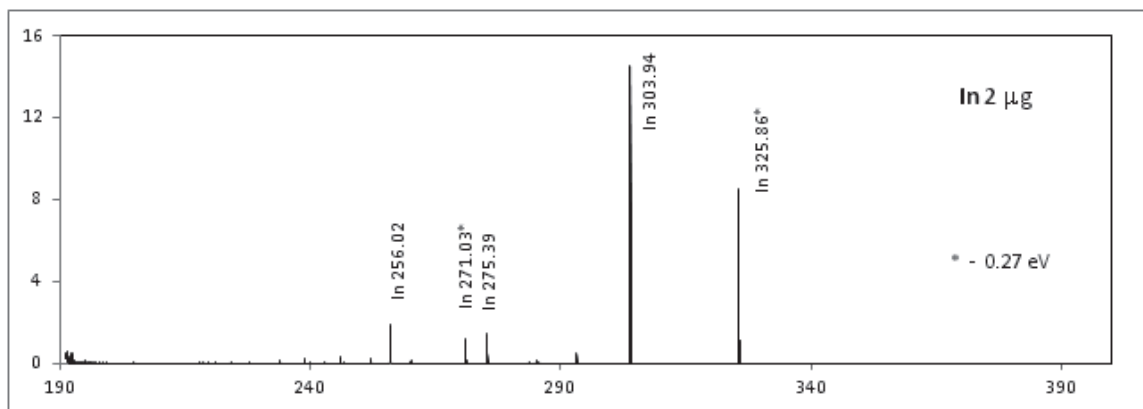
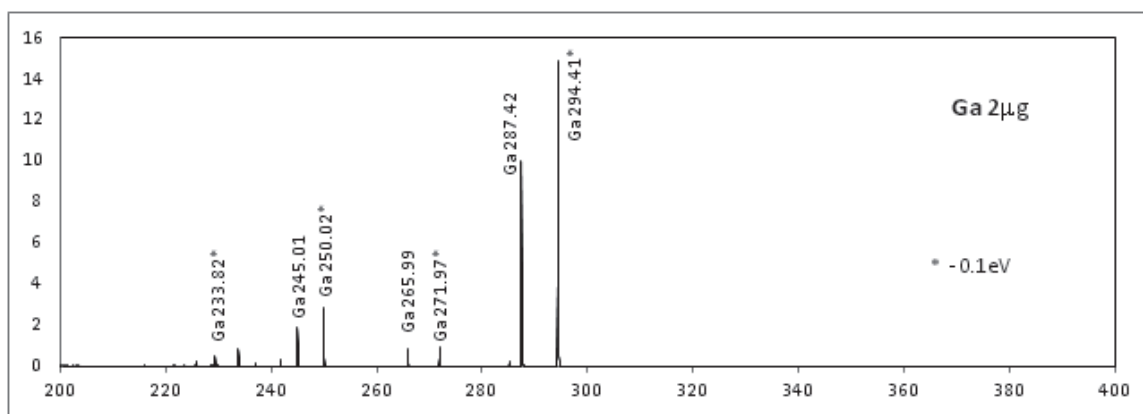
Fig. A3-10. 10  $\mu$ g of zinc sulfide ZnS (slurry in water) in the filter furnace. The dotted line shows the difference of sp.32 and sp.22 after normalization at 200 nm.

## Интегральные спектры поглощения паров элементов









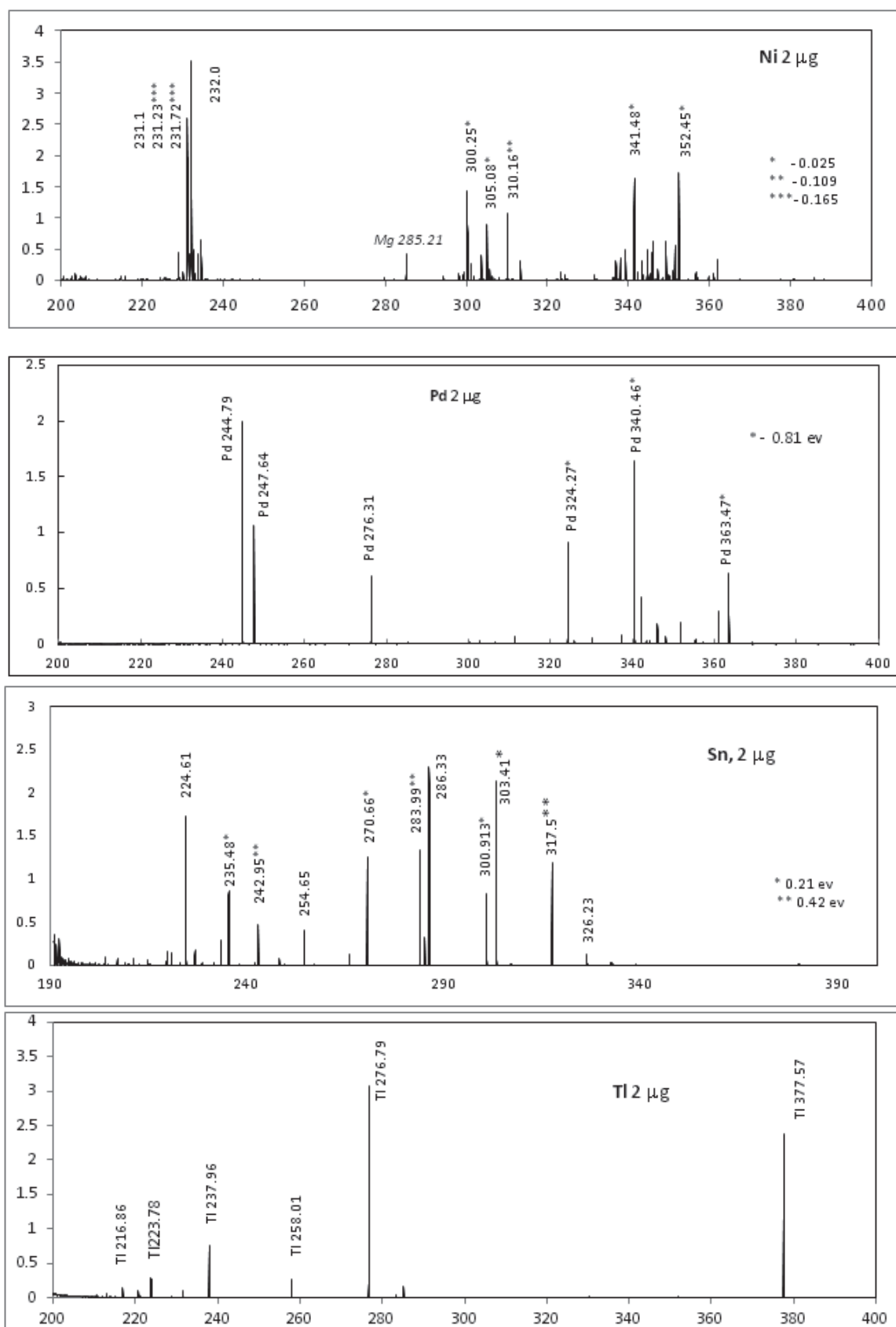


Рис. А-4.1. Интегральные спектры поглощения паров элементов в GTA после коррекции спектральных помех и линейаризации зависимости абсорбции от концентрации атомного пара.

Fig. A-4.1. Integrated atomic absorption spectra of elements in a GTA after Bg correction and linearization of function absorption vs. concentration of atomic vapor.